NR. 2

Sensortechnik Meinsberg GmbH
ein Unternehmen der Kurt-Schwabe-Stiftung
O - 7305 Waldheim/Sa. · PSF 33
Tel. Waldheim 30 71
Telex 051 29 87 fls dd

Informationen

Informationen
Informationen
Informationen
Informationen
Informationen

Forschungsinstitut Meinsberg
Direktor: NPT Prof.Dr.-Ing.habil.Dr.rer.nat.h.c.mult.
K. Schwabe
Meinsberg, Post DDR 7305 Waldheim PSF 73
Redaktion: Dr. T. Seifert
Druckgenehmigung: (100) Ld/119/84

Printed in the German Demokratic Republic
Herstellung: Zentralinstitut für Information und Dokumentation der DDR (ZIID)
1020 Berlin, Köpenicker Str. 80/82
Redaktionsschluß: 01. 05. 1983

Informationen

aus dem

Forschungsinstitut Meinsberg

INHALT

Einleitung

Im ersten Heft des Informationsblattes unseres Institutes hat der Stellvertreter des Vorsitzenden des Ministerrates und Minister für Wissenschaft und Technik, dem das Institut untersteht, in seinem Geleitwort die Aufgaben und Ziele des Blattes dargestellt. Dem Erscheinen dieses ersten Heftes war ein internationales Symposium über Methoden der elektrochemischen Korrosionsforschung vorausgegangen, das in den Räumen der Sächsischen Akademie der Wissenschaften zu Leipzig durchgeführt wurde und der Klärung der Leistungsfähigkeit dieser Methoden bei der Untersuchung des praktischen Korrosionsverhaltens metallischer Werkstoffe dienen sollte. Deswegen waren in diesem Heft vorwiegend die im Institut für die Korrosionsforschung neu entwickelten Geräte behandelt worden. Dabei wurde auf zwei Fehlerquellen eingegangen, die bei der theoretischen Interpretation von Strom-Spannungs-Kurven eine wichtige Rolle spielen, und Möglichkeiten ihrer Eliminierung mit Hilfe der hier entwickelten experimentellen Meßtechnik aufgezeigt.

Im vorliegenden Heft sind noch Vorträge enthalten, die von ausländischen Experten bei diesem Symposium gehalten wurden und die den praktischen Wert der elektrochemischen Korrosionsprüfung unterstreichen.

Die Korrosionsverhütung ist ein wesentliches Anliegen der Materialerhaltung in allen Bereichen der Volkswirtschaft und hat durch den ständig zunehmenden Verbrauch an metallischen Werkstoffen einerseits und durch die ebenfalls wachsende Luftverschmutzung (insbesonder durch Schwefeldioxid, Schwefel-, Chlor- und Fluorwasserstoff) andererseits noch immer hohe Bedeutung, zumal Korrosionsschäden auch oft zur Emission solcher korrosionsfördernden und gesundheitsschädlichen Gase und Dämpfe führen können. Die Korrosionsverluste sind infolgedessen trotz neuer Korrosionsschutzmaßnahmen und resistenter Werkstoffe im Weltmaßstab nahezu konstant geblieben.

Das Forschungsinstitut Meinsberg hat sich seit seinem Bestehen generell um die Verminderung der Umweltbelastung, vor allem der Gewässer, durch Entwicklung entsprechender kontinuierlicher elektrochemischer Analysenverfahren bemüht. Bei elektronisch gesteuerter Prozeßführung lassen sich Schadstoffemissionen nicht nur in der chemischen Industrie, sondern in sehr vielen Bereichen der Volkswirtschaft auf ein Minimum reduzieren und gleichzeitig Materialverluste vermeiden.

Elektrochemische Sensoren liefern elektrische Signale, die den betreffenden Stoff indizieren und leicht zum Steuern elektrischer Schaltkreise für die Prozeßregelung benutzt werden können. Natürlich ist dabei Voraussetzung, daß die Signale eine eindeutige Funktion der zu messenden Größe, z. B. der Anzahl der Ionen, sind, und daß diese Funktion sich mit der Zeit möglichst wenig ändert.

Im Forschungsinstitut Meinsberg sind Glaselektroden und dazu gehörige Referenzelektroden entwickelt worden, die seit Jahrzehnten in den verschiedensten Bereichen der Volkswirtschaft im Einsatz sind und ständig für neue Verwendungsgebiete angepaßt und weiterentwickelt werden. Die ebenfalls für viele Gebiete der kontinuierlichen Luft- und Wasseranalyse benötigten Sauerstoff-Sensoren müssen eine weitgehend temperaturunabhängige und zeitlich konstante Anzeige des Sauerstoffgehaltes der Luft oder von Gewässern gewährleisten. Ein Beitrag in diesem Heft befaßt sich mit Zuverlässigkeitsuntersuchungen an Glaselektroden-Meßketten.

Für die Biotechnik und den medizinischen Bereich werden nicht nur Glaselektroden als Sensoren für die kontinuierliche pH-Messung und Sauerstoffsensoren benötigt, sondern auch der CO_2-Gehalt muß im Luftraum oder in der Lösung kontinuierlich gemessen werden. In einem Beitrag wird ein neu entwickelter und praktisch bereits bewährter CO_2-Sensor beschrieben, der im Prinzip auch auf einer pH-Messung beruht.

Die technischen Probleme, die bei einem altbekannten Verfahren zur Bestimmung des Elektrolytgehaltes auftreten, nämlich bei der Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit, wenn sie unter extremen Bedingungen und kontinuierlich in aggressiven Medien ermittelt werden soll, ist in einem kurzen Bericht über eine solche Anlage dargestellt.

Auf ein Problem, das beim Einsatz elektrochemischer Sensoren zur kontinuierlichen Kontrolle und Regelung generell zu beachten ist und vor allem bei Messungen in hohen Elektrolytkonzentrationen eine besondere Rolle spielt, soll noch hingewiesen werden. Kein elektrochemischer Sensor, der zur kontinuierlichen Messung und Regelung verwendet wird, mißt die Zahl der Ionen, d. h. ihre Konzentration, die durch Zusatz eines Salzes zu einem Lösungsmittel, insbesondere auch Wasser, gebildet werden, solange die interionische Wechselwirkung zwischen den Ionen durch die COULOMB-Energie nicht vernachlässigt werden kann; das gilt streng nur in unendlich verdünnten Lösungen. Bei endlichen Konzentrationen

trägt man dieser Wechselwirkung durch konzentrationsabhängige Faktoren Rechnung, bei den potentiometrischen Methoden durch den Aktivitätskoeffizienten / 1 /, bei den konduktometrischen durch den Leitfähigkeitskoeffizienten / 2 /. Wegen der Konzentrationsabhängigkeit dieser Faktoren und der Tatsache, daß die Meßsignale das Produkt aus Konzentration und Korrekturfaktor liefern, kann man damit nicht die Teilchenzahl, d. h. die absolute Konzentration direkt bestimmen, sondern nur durch Vergleich mit Lösungen bekannter Konzentration bzw. Aktivität oder Leitfähigkeit durch Aufstellen von Eichkurven oder den Einsatz von Mikrorechnern. Auch die hohe Konzentration von Fremdionen neben den zu kontrollierenden können deren Meßsignale erheblich beeinflussen / 3 /.

Die potentiometrische Bestimmung von Elektrolyt- oder Ionenkonzentrationen in organischen Lösungsmitteln mit Ionensensoren kann durch einen "Mediumeffekt" zusätzlich noch stark verfälscht werden. Dieser Mediumeffekt kann die Kettenspannung um 100 ... 200 mV verändern und damit einen Konzentrationsfehler von mehreren Größenordnungen verursachen / 4 /.

Bei elektrometrischen Titrationen im Laboratorium erfaßt man mit dem Äquivalenzpunkt tatsächlich die Konzentration, sofern die zu bestimmenden Ionen mit dem Titrationsmittel bekannter Konzentrationen vollständig umgesetzt werden.

Die hohe Zuverlässigkeit der Glasketten zur pH-Messung kann beim technischen Einsatz dadurch beeinträchtigt werden, daß die Verbindung von der Meßkette zum Meß- oder Regelgerät, vor allen Dingen an der Kabelverbindung zur Meßkette, durch unzureichende Isolation zu Fehlmessungen führt. Deswegen werden neuerdings, vor allem für technische Anlagen, die Kabelanschlüsse zur Elektrode durch einen angespitzten Kunststoffmantel gesichert. Andererseits werden zur Einsparung von hochwertigem Kabelmaterial für Meßketten, die in Laboratorien Verwendung finden, Steckkontakte entwickelt, so daß Stecker und Kabel wiederverwendet werden, wenn die Elektrode unbrauchbar geworden ist. Über diese neuen Ausführungsformen von pH-Meßketten und Elektroden berichtet ein weiterer Beitrag. Im folgenden Heft soll vor allem über die Ergebnisse der praktischen Anwendung verschiedener Sensoren in der Wasserwirtschaft und Biotechnik berichtet werden.

Schwabe

NPT Prof.Dr.-Ing.habil.Dr.h.c.mult.
K. Schwabe
Institutsdirektor

<u>Literatur</u>

1. Suschke, H. D.: Informationen aus dem Forschungsinstitut Meinsberg Nr. 1 (1982) 27

2. Schwabe, K.: Physikalische Chemie, Bd. 2 Elektrochemie Berlin: Akademie-Verlag 1974

3. Schwabe, K.: Elektrochimca Acta <u>12</u> (1967) 67

4. s. Bates, R.: Vortrag VI. International Symposium on Solute-Solute-Solvent Interactions, Tokyo 1982

   Schwabe, K. und Queck, Chr.: Freie Überführungsenthalpien von Einzelionen aus Wasser in organische Solventien. Abh. SAW Leipzig, Math.-nat. Kl., <u>53</u> (1979) 3, 1 - 104

Einfluß der Legierungskomponenten Cr, Mo und Ni auf das anodische Verhalten von Eisenlegierungen in wasserfreien und wasserarmen Schwefelsäure - Lösungen

Von JACEK BANAŚ[1]

Abstract

By using potentiostats with automatic IR-compensation it becomes possible to make investigations into the anodic behaviour of metals and their alloys in anhydrous organic solutions and organic solutions with low water content / 1 - 3 /. Electrochemical investigations on metals in organic media are of great importance for developing new materials for the chemical industry as well as for solving problems on formation of layers at the metal surface in anhydrous solutions and in solutions with low water content.

Einfluß des Wassers auf die Passivität der Metalle in organischen Schwefelsäure - Lösungen

Untersuchungen über das anodische Verhalten von Eisen / 3 - 5 /, Nickel / 6 /, Chromium / 7 / und Aluminium / 8,9 / in wasserfreien organischen Lösungen beweisen, daß die Anwesenheit von "freien" Wassermolekülen in der Lösung für die Bildung der Oxidschicht auf der Metalloberfläche notwendig ist. In wasserfreien Lösungen beobachtet man die Auflösung des Metalls ohne Schichtbildung oder die Bildung anodischer Salzschichten. In Abb. 1 werden die potentiodynamischen Strom-Spannungs-Kurven des Eisens in 1 M H_2SO_4-CH_3OH- und 1 M H_2SO_4-H_2O-Lösungen dargestellt. In der Methanol-Lösung löst sich Eisen ohne Schichtbildung auf.

Andere Eigenschaften zeigen Chromium / 11 / und Molybdän / 12 /. Diese Metalle bilden in wasserfreien H_2SO_4-Dimethylformamid- und H_2SO_4-CH_3OH-Lösungen während der anodischen Polarisation anodische Schichten, die wahrscheinlich Salzcharakter zeigen (Abb. 2 und 3).

Die Stabilität der anodischen Schichten an der Metalloberfläche hängt von der Struktur des Elektrolyten ab / 10 /. Untersuchungen über den Einfluß des Wassers auf das anodische Verhalten des Eisens in H_2SO_4-Alkohol-Lösungen haben gezeigt / 10,21 /, daß die Abhängigkeit der

---

1) Dr. Jacek Banaś
Institut für Gießereiwesen, Bergbau- und Hüttenakademie Krakow, VR Polen

Stromdichte von der Wasserkonzentration bei konstanter Polarization im aktiven Bereich ein Minimum aufweist. Dieses Minimum entspricht dem Minimum der Löslichkeit des Eisen(II)-sulfats (Abb. 4). Es ist mit der "Verstärkung" der Struktur des Elektrolyten durch die Wechselwirkung zwischen den Alkohol- und Wasser-Molekülen verbunden. Bei hohen Wassermengen können die "freien" Wassermoleküle am Passivierungsvorgang teilnehmen. In diesem Fall zeigen die Strom-Spannungs-Kurven einen ähnlichen Verlauf wie Kurven in wäßrigen H_2SO_4-Lösungen. Bei kleineren Wasserkonzentrationen (unterhalb des Minimums in Abb. 4) sind die Wassermoleküle durch Alkoholmoleküle oder Ionen gebunden. Bei diesen Wassermengen löst sich das Eisen anodisch auf, oder es bilden sich auf der Metalloberfläche instabile Salzschichten (Abb. 5). Ähnliche Eigenschaften zeigt das Eisen in den Ethanol- und n-Propanol-Lösungen. Auch in diesen Lösungen beobachtet man das Stromminimum (Abb. 6). Dieses Minimum entspricht immer der minimalen Wasserkonzentration, die zur Bildung der Oxidschicht notwendig ist. Bei diesen Wassermengen erreicht die Stabilität der Salzschichten ein Maximum. Die Salzschichten zeigen in einigen Fällen eine größere Stabilität als die Oxidschichten, was in Abb. 7 dargestellt wird.

Einfluß des Chromiums, Molybdäns und Nickels auf die Passivität der Eisenlegierungen in organischen H_2SO_4-Lösungen

Die Neigung des Chromiums / 11 / und Molybdäns / 12 / zur Bildung anodischer Schichten in wasserfreien Lösungen hat eine inhibierende Wirkung dieser Elemente auf die anodische Auflösung der Eisenlegierungen in organischen Lösungen der Schwefelsäure zur Folge. In Abb. 8 wird der Einfluß des Chromiums auf die anodischen Strom-Spannungs-Kurven der Fe-Cr-Legierungen in wasserfreier 1 M H_2SO_4-DMF-Lösung gezeigt / 13 /. Mit Zunahme des Chromiumgehaltes in der Legierung sinkt die anodische Stromdichte, was mit der wachsenden Beteiligung der Chromiumverbindungen an der Schichtbildung in Verbindung steht. Untersuchungen über das anodische Verhalten des Chromiums in H_2SO_4-DMF-Lösungen beweisen, daß es zwischen den Eigenschaften dieses Metalls in wasserfreier und wasserhaltiger Lösung keine scharfe Grenze gibt. In beiden Lösungen bildet Chromium stabile anodische Schichten. Deswegen übt das Chromium eine positive Wirkung auf die Passivierung der Eisenlegierungen in wasserfreien Lösungen sowie in wäßrigen Lösungen aus.

In Abb. 9 und 10 werden die Strom-Spannungs-Kurven von Fe-Mo-Legierungen in wasserfreier und wasserarmer 1 M H_2SO_4-DMF-Lösung dargestellt.

Ähnlich wie beim Chromium beobachtet man mit steigender Molybdänkonzentration eine zunehmende Hemmung der anodischen Auflösung der Eisenlegierungen. Die positive Wirkung des Molybdäns ist aber auf den aktiven Potentialbereich des Eisens begrenzt. Das Molybdän bildet wahrscheinlich nur mit Eisen(II)-Ionen eine schwerlösliche Verbindung. Die Stabilität dieser Verbindungen sinkt mit der Zunahme der Wasserkonzentration in der Lösung, was in der Abb. 3 gezeigt wird. Deswegen hat das Molybdän in wäßrigen Lösungen der Schwefelsäure einen geringen Einfluß auf die Strom-Spannungs-Kurven der Eisenlegierungen (Abb. 11).

Die Untersuchungen über das anodische Verhalten des Nickels in wasserfreien und wasserarmen H_2SO_4-DMF- und H_2SO_4-CH_3OH-Lösungen zeigen, daß sich dieses Metall in solchen Lösungen ähnlich wie Eisen ohne Schichtbildung auflöst. In dieser Hinsicht spielt Nickel keine positive Rolle als Legierungskomponente der Eisenlegierungen während ihrer Auflösung in wasserfreien H_2SO_4-Lösungen (Abb. 12).

Die Neigung des Chromiums und Molybdäns zur Bildung anodischer Schichten in wasserfreien Medien hängt wahrscheinlich mit der Koordinationschemie dieser Elemente zusammen. Wahrscheinlich können beide Metalle in wasserfreien Medien mit den Anionen polynukleare, amorphe Verbindungen bilden / 14 /. Deswegen spielen diese Elemente eine positive Rolle als Legierungskomponente gegen Lochfrass- und Spaltkorrosion. Schon Kolotyrkin und Mitarbeiter haben mitgeteilt, daß während der Lochfraßkorrosion im Loch fast alle Wassermoleküle in der Lösung durch Ionen gebunden sind (in den Hydrathüllen) / 15 /. Diese Wassermoleküle nehmen wahrscheinlich an dem Passivierungsvorgang nicht teil. Im Loch bilden sich nur Salzschichten oder Hydroxidsalzschichten. Die Elemente, die mit den Anionen polynukleare, amorphe Koordinationsverbindungen bilden können, die eine ausreichend kleine Löslichkeit aufweisen, spielen eine positive Rolle als Legierungskomponente.

Literatur

1. Schwabe, K., W. Oelßner, H. D. Suschke: Z. Chem. 17 (1977) 418
2. Schwabe, K., W. Oelßner, H. D. Suschke: Zaščita Metallov 15 (1979) 2, 160
3. Schwabe, K., S. Herrmann, W. Oelßner: "Passivity of Metals" ed. by J. Kruger and R. Frankenthal, The Electrochem.Soc.Inc. Princetown New Jersey 1978
4. Schwabe, K.: Z. physik. Chem. N.F. 108 (1977) 61
5. Jänchen, M., K. Schwabe: Z. physik. Chem. 257 (1976) 129
6. Schwabe, K., W. Schmidt: Corr. Sci 10 (1970) 143
7. Banaś, J.: Electrochim. Acta, im Druck
8. Ebersbach, U., J. Banaś: Electrochim. Acta, im Druck
9. Banaś, J., K. Schwabe: Oberfläche-Surface 20 (1979) 200
10. Banaś, J.: Z. physik. Chemie, im Druck
11. Banaś, J.: Electrochim. Acta, im Druck
12. Banaś, J.: Anodic Behaviour of Fe-Mo-Alloys in Organic Solutions, in Vorbereitung
13. Banaś, J.: Electrochim. Acta, im Druck
14. Rollinson, C.L.: "The Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten" Pergamon Press 1975
15. Popov, J. A., J. W. Alekseev, J. M Kolotyrkin: Electrochimija 15 (1979) 6, 894

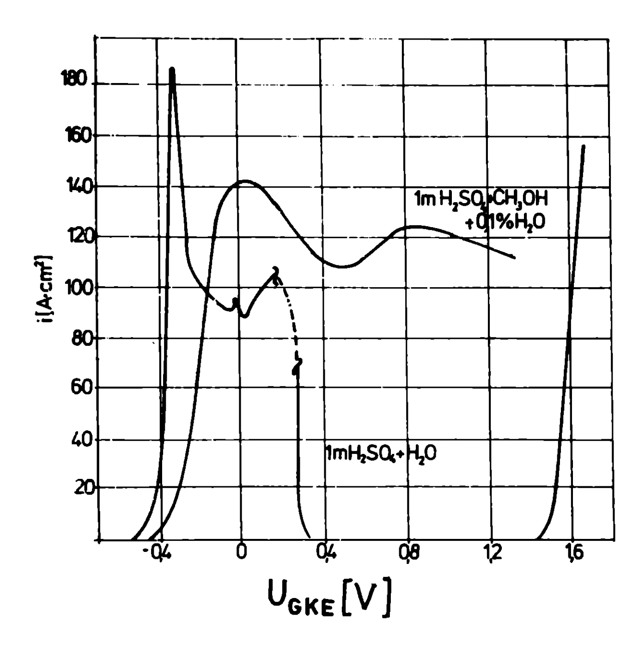


Abb. 1 Potentiodynamische Strom-Spannungskurven von Eisen in 1 M H_2SO_4-Lösungen/$dU \cdot dt^{-1} = 20\ mV \cdot min^{-1}$, Messung mit automatischer IR-Kompensation/.

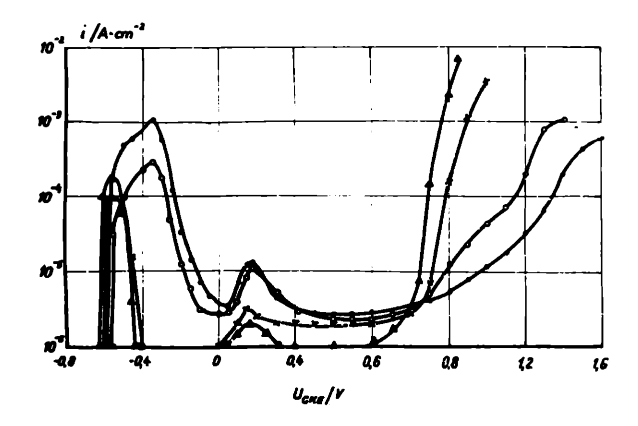


Abb. 2: Potentiodynamische Strom-Spannungs-Kurven von Chromium in 1 M H_2SO_4-DMF-H_2O-Lösungen. o-0.0 % H_2O, o- 0.1 % H_2O, x-1.0 % H_2O, -5 % H_2O, /dU·dt^{-1} = 20 mV·min^{-1}, Messung mit automatischer IR-Kompensation

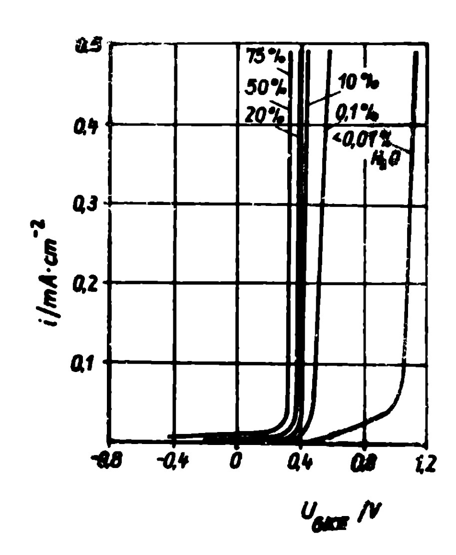


Abb. 3: Potendiodynamische Strom-Spannungs-Kurven von Molybdän in 1 M H_2SO_4-DMF-H_2O-Lösungen, dU·dt^{-1} = 20 mV. min^{-1}, Messung mit automatischer IR-Kompensation

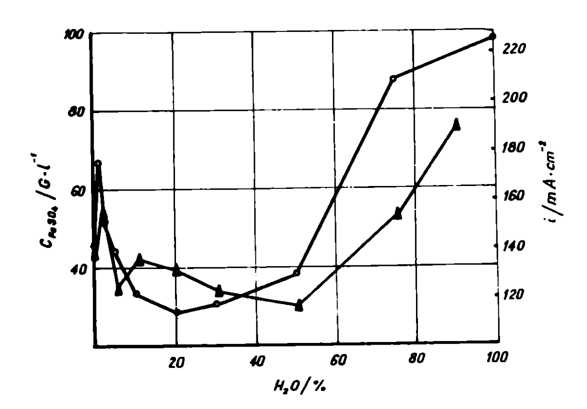


Abb. 4 Einfluß des Wassers auf die Löslichkeit des Eisen(II)-sulfats / 9/ und auf die maximale anodische Stromdichte des Eisens / / in 1 M H_2SO_4-CH_3OH-Lösungen.

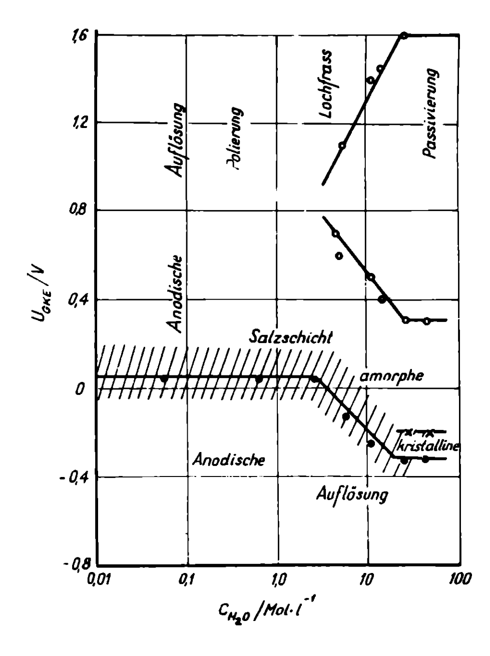


Abb. 5 Diagramm Potential-Wasserkonzentration für Eisen im System 1 M H_2SO_4-CH_3OH-H_2O.

-Potential des Strommaximums,

-Passiv- und Durchbruchspotential,

Bereich der Bildung der kristallinen Salzschicht.

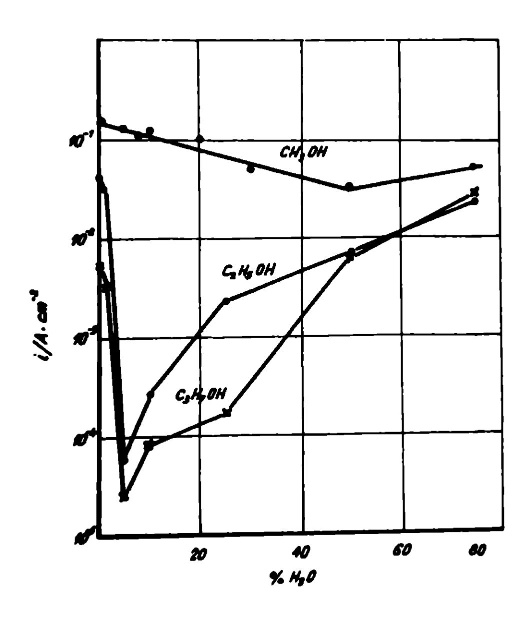


Abb. 6 Abhängigkeit der Stromdichte von der Wasserkonzentration bei konstanter Polarisation des Eisens in 1 M H_2SO_4-Alkohol-Lösungen /U_p= 0 V/.

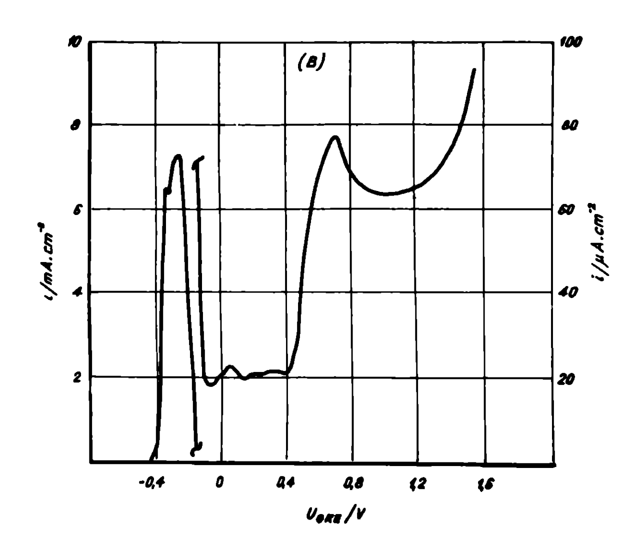


Abb. 7 Potentiodynamische Strom-Spannungs-Kurven des Eisens in 1 M H_2SO_4-n-Propanol-5 % H_2O-Lösung /$dU \cdot dt^{-1}$ = 20 $mV \cdot min^{-1}$/.

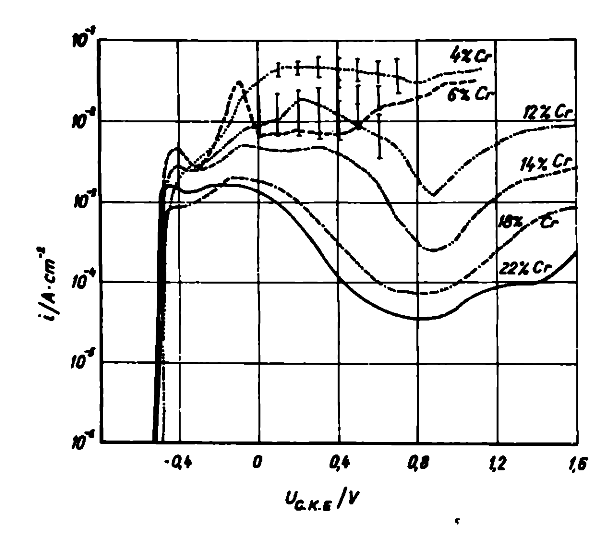


Abb. 8: Einfluß des Chromiums auf die anodische Polarisation der Fe-Cr-Legierungen in 1 M H_2SO_4-DMF-Lösung /$dU \cdot dt^{-1}$, Messung mit automatischer IR-Kompensation

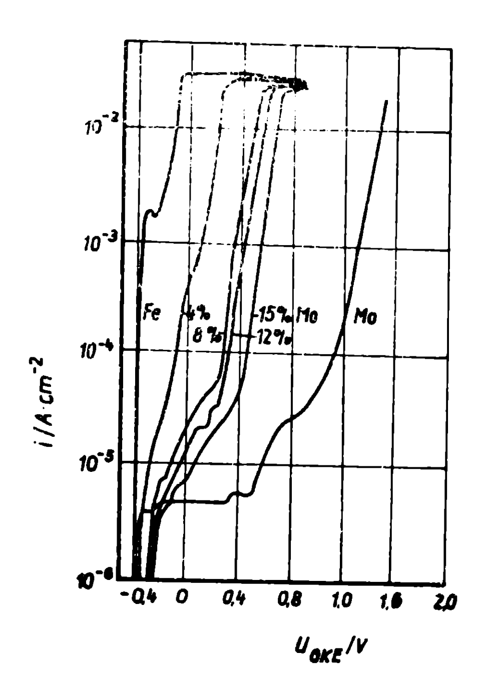


Abb. 9: Einfluß des Molybdäns auf die anodische Polarisation der Fe-Mo-Legierungen in der 1 M H_2SO_4-DMF-Lösung /$dU \cdot dt^{-1}$ = 20 $mV \cdot min^{-1}$, Messung mit automatischer IR-Kompensation/.

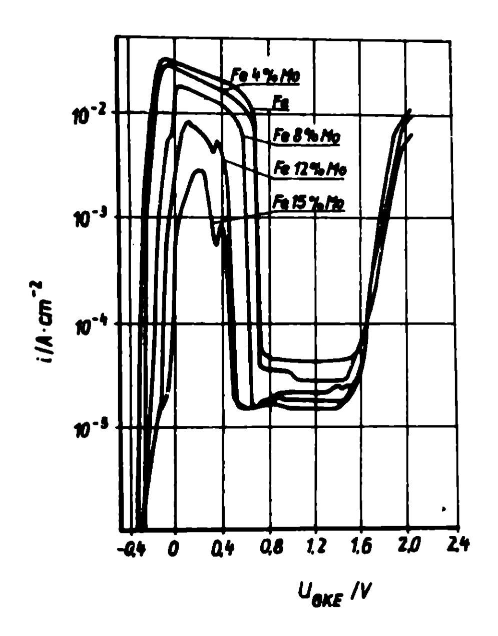


Abb. 10: Einfluß des Molybdäns auf die anodische Polarisation der Fe-Mo-Legierungen in 1 M H_2SO_4-DMF-0.1 % H_2O-Lösung, /$dU \cdot dt^{-1}$, Messung mit automatischer IR-Kompensation/.

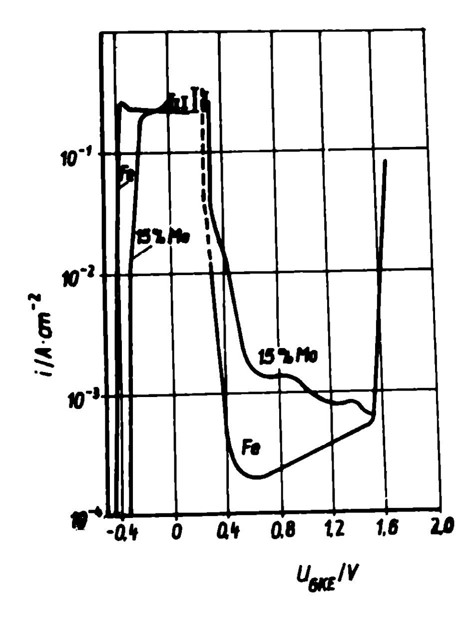


Abb. 11: Einfluß des Molybdäns auf die anodische Polarisation der Fe-Mo-Legierungen in wässriger 1 M H_2SO_4-Lösung, /$dU \cdot dt^{-1}$ = 20 $mV \cdot min^{-1}$, Messung mit automatischer IR-Kompensation/.

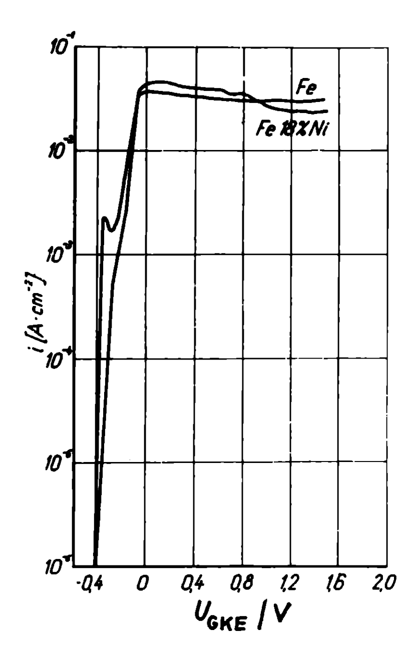


Abb. 12 Einfluß des Nickels auf die anodische Polarisation der Fe-Ni-Legierungen in 1 M H_2SO_4-DMF-Lösung.

Prüfmethoden zur Bewertung der Schutzeigenschaften von Anstrichen

Von M. SVOBODA und M. PRAŽÁK[1]

Abstract

The protective properties of industrial coatings can be characterized by investigations on the corrosion behaviour of metals in aqueous extracts of the coating films. These investigations were carried out with the help of various electrochemical test methods, as, for example, the measurement of rest potentials and potentials at anodic galvanostatic polarization, the measurement of the polarization resistance and the plotting of potentiodynamic current-voltage-curves.

In Übereinstimmung mit K. Schwabe messen wir der Anwendung theoretischer Erkenntnisse in der technischen Praxis eine erstrangige Bedeutung zu. Stets verbindet sich Theorie und Praxis zu einem unteilbaren Ganzen.

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag zur Anwendung elektrochemischer Erkenntnisse auf das Studium der Schutzeigenschaften organischer Überzüge und faßt die von Prof. Schwabe begonnenen Arbeiten zusammen.

Bisher stellen organische Überzüge das am meisten verbreitete Schutzverfahren für metallische Werkstoffe dar, die den Wirkungen von Atmosphäre und Wasser ausgesetzt sind. Diesen umfangreichen Anwendungsbereich verdanken die organischen Überzüge der einfachen Anwendung, den im Vergleich zu anderen Schutzverfahren wie Metallüberzügen und Glasemail relativ niedrigen Anschaffungskosten, der Universalität und der Aufbringungsmöglichkeit auf der Oberfläche der verschiedensten technischen Materialien.

Auf dem Gebiet der organischen Überzüge sind die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten und Erkenntnisse, die eine zielgerichtete und komplexe Beeinflussung ihrer Eigenschaften ermöglichen, bisher noch nicht im Weltmaßstab systematisch erarbeitet und aus den anderen Wissensgebieten übertragen worden. Einerseits steht das damit im Zusammenhang, daß eine exakte Erforschung der Eigenschaften organischer Überzüge erst vor

---

[1]) Doz.Dr.-Ing. M. Svoboda und Dr. M. Pražák, Staatliches Forschungsinstitut für Materialschutz "G. V. Akimov" Prag

dreißig Jahren aufgenommen wurde, und anderseits damit, daß die Anstrichmassen und Anstriche sehr komplizierte Systeme sind, die aus vielen Komponenten bestehen, die sich gegenseitig beeinflussen und oft chemisch reagieren. Die Bewertung der Schutzeigenschaften der Anstriche und der Wirkungen ihrer Komponenten, wie Korrosionsschutzpigmente und deren Reaktionsprodukte mit dem Bindemittel, stützen sich bisher vorwiegend auf sich über lange Zeit erstreckende Bewitterungsprüfungen.

Die organische Anstrichkomponente verlangsamt mit ihren Eigenschaften in erheblichem Maße die Erreichung eines stabilen Zustandes des Korrosionsverlaufes am Metall und kompliziert infolge ihrer niedrigen und sich ständig ändernden elektrischen Leitfähigkeit die Einsatzmöglichkeiten elektrochemischer Methoden für das Studium der Anstriche auf der Metalloberfläche. Theoretisch kann vorausgesetzt werden / 1 /, daß nach einer gewissen Einwirkungszeit von Wasser auf den Anstrich (Wasseradsorptionsfilm, Eintauchen in Wasser) das Wasser den Anstrich durch Diffusion bis zur Erreichung der vollen Wasseraktivität an der Grenze Anstrich-Metall durchdringt. Ähnlich dringt der Luftsauerstoff durch Diffusion durch den Anstrich. Bei Gegenwart von Pigmenten und deren Reaktionsprodukte mit dem Bindemittel lösen sich diese in der eventuell vorhandenen wässrigen Phase, und zwar bis zu einer Konzentration, die der gesättigten Lösung entspricht.

Deshalb kann vorausgesetzt werden, daß die Verhältnisse an der Grenze Anstrich-Metall in erster Näherung durch Beobachtung des Korrosionsverhaltens des Metalls in belüfteten wässrigen Extrakten der Anstrichfilme modelliert werden können.

Die wässrigen Extrakte wurden nach einem einheitlichen Verfahren hergestellt. Die Anstrichmasse wurde auf eine Polyäthylengrundlage aufgetragen und die erforderliche Zeit an der Luft getrocknet. Dann wurde der Anstrichfilm abgenommen, in kleine Teile zerschnitten und 7 Tage lang in Wasser ausgelaugt. Die Anstrichsfilmmenge im Wasser betrug 10 Masse-Prozent. Vor der elektrochemischen Messung wurden die wässrigen Extrakte durch die Bestimmung des pH-Wertes, der Leitfähigkeit und gegebenenfalls des Inhibitorgehaltes in der Lösung spezifiziert.

Zur Bewertung der Inhibitoreigenschaften der Extrakte sind folgende Methoden benutzt worden:

Bestimmung des Korrosionspotentials einer Stahlprobe, Bestimmung des Stahlpotentials bei der anodischen Polarisation einer Stahlelektrode

mit einer Stromdichte von 10 $\mu A/cm^2$, Bestimmung des Polarisationswiderstandes, Aufnahme von potendiodynamischen Polarisationskurven und Übertragung der erhaltenen Werte der Stahlpotentiale in die entsprechenden Potential-pH-Diagramme nach Pourbaix. Die Prüfungen sind stets ergänzt worden durch die Bestimmung der Masseverluste der in die wässrigen Extrakte der freien Anstrichfilme getauchten Stahlproben. In einigen Fällen wurde der Rostungsgrad der in die wässrigen Extrakte der Anstriche getauchten Stahlproben auch visuell beurteilt.

Die Bestimmung des Ruhekorrosionspotentials von Stahl in Elektrolytlösungen gehört in das Gebiet der klassischen Methoden. Die Methode gewährt Aussagen über den Passivierungsgrad des Stahls im wässrigen Extrakt, wobei positivere Werte einer vollkommneren Passivierung des Stahls entsprechen. Damit steht im Zusammenhang, daß auf diese Weise nur die Schutzeigenschaften bewertet werden können, die auf dem Prinzip der Passivierung basieren. Informative Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt, in der gleichzeitig die Korrosionsverluste der Stahlproben bzw. die visuelle Bewertung der Korrosion an deren Oberfläche angeführt sind.

An der Stahloberfläche befindet sich stets eine ca. 4 mm starke Eisen(III)oxidschicht / 2 /. Unter dem Einfluß der Elektrolytlösung wird diese Schicht reduziert und aufgelöst. Der Elektrolyt kann eine Lösung oder ein wässriger Adsorptionsfilm sein, der lösliche Salze und Gase enthält.

Zum Schutz von Stahlkonstruktionen werden Korrosionsschutzanstriche, die mit Mennige pigmentiert sind, verwendet. Die Mennige reagiert mit dem Ölbindemittel unter Entstehung von Produkten, die als Korrosionsinhibitoren wirken. Die Hauptkomponente dieser Produkte ist das Blei(II)-salz der Azelainsäure / 3,4 /. Durch Eintauchen in die belüftete Lösung dieser Salze verstärkt sich an den Stahlproben der natürliche Oxidfilm um ca. 15 % / 2,5 /. Die Schutzwirkung von Mennig steht also mit der Dickezunahme des Oxidfilms am Stahl im Zusammenhang. Der vollständige Mechanismus der Schutzwirkung der Mennigeanstriche ist allerdings viel komplizierter, aber in einer vereinfachten Konzeption kann er mit der Dickezunahme des natürlichen Oxidfilms verbunden werden.

Die Wirkung der Chrompigmente wie z. B. Zinkgelb hängt auch mit der Entstehung eines entsprechenden Oxidschutzfilmes an der Stahloberfläche zusammen.

Tabelle 1 pH-Wert, Ruhekorrosionspotential der Stahlproben nach 7-tägigem Tauchen in Anstrichfilmextrakt, ihre Korrosion und der Gehalt an aktiven Ionen

Lfd. Nr.	Bindemittel	Pigment	pH-Wert vor der Prüfung	pH-Wert nach der Prüfung	E in mV	Pb^{2+}-Gehalt in mg/l	Ca^{2+}-Gehalt in mg/l	Korrosion 1)
1	Alkyd	neutrale Pigmente	5,2	5,5	- 406	0	0	100
2	Alkyd	Pb_3O_4	4,5	4,9	- 406	109	0	90
3	Ölalkyd	Pb_3O_4 und Ca-Verbindungen	6,0	6,4	+ 172	33	368	0
4	Ölbindem.	Pb_3O_4	5,2	5,0	- 301	1140	0	40
5	Ölbindem.	Pb_3O_4	4,5	5,0	- 446	725	0	80
6	Ölbindem.	Pb_3O_4	4,5	4,9	- 31	836	0	1
7	Alkydbindem.	$Pb_3O_4 + TiO_2$ 2)	6,9	6,1	+ 109	2)	2)	$0,03 \pm 0,02$
8	Alkydbindem.	Pb_3O_4 + NaCl 2)	6,2	6,2	- 426	2)	2)	$25 \pm 1,0$
9	Alkydbindem.	$Pb_3O_4 + Na_2SO_4$ 2)	6,3	6,9	- 481	2)	2)	$32,9 \pm 1,8$
10	Alkydbindem.	ohne Pigment	3,3	3,8	- 226			$24,4 \pm 1,1$
11	Wasser (zum Vergleich)		5,8	5,6	- 331	-	-	$36,2 \pm 0,8$

1) visuelle Bewertung, % Rostung der Fläche (1 ... 6) und Korrosionsverlust in µm/Jahr (7 ... 11)

2) in den Pigmentteil der Modellanstrichmasse wurden ein neutraler Stoff (TiO_2) sowie die Korrosion stimulierende Verbindungen (NaCl und Na_2SO_4) eingebracht.

Wenn wir davon ausgehen, daß die Inhibitionswirkung der mit Mennige und Chromatpigmenten pigmentierten Anstrichkomponenten mit der Entstehung von Oxidfilmen zusammenhängt und außerdem in beträchtlichem Maße vom pH-Wert des Milieus abhängig ist / 3,4,6,7 /, ist es für die Bestimmung der Inhibitionseigenschaften sicher zweckmäßig, die erhaltenen Werte in die entsprechenden primären pH-Potential-Diagramme nach Pourbaix einzutragen.

Für die Extrakte der Mennigeanstriche kommt dafür das primäre Potential-pH-Diagramm nach Pourbaix für Eisen in Wasser in Gegenwart von Luftsauerstoff in Betracht, während für die Anstriche, die mit Chromaten pigmentiert sind, das pH-Potential Diagramm für Eisen in Chromatlösungen heranzuziehen ist.

Durch Eintragen der Werte für die Potentiale und pH-Werte der Extrakte der Mennigeanstriche aus Tabelle 1 in das Pourbaix-Diagramm für Eisen in Wasser in Gegenwart von Luftwasserstoff (Abb. 1) bekommt man eine klarere Vorstellung über die Inhibitionseigenschaften der wässrigen Extrakte von Mennigeanstriche. Ein Vergleich der Lage der Punkte für die einzelnen Anstriche im Pourbaix-Diagramm mit den Masseverlusten der Stahlproben, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, bestätigt, daß das Pourbaix-Diagramm für das Studium der Inhibitionseigenschaften der Komponenten von Korrosionschutzanstrichen verwendet werden kann. Bei der anodischen Polarisation einer Stahlprobe im wässrigen Extrakt tritt nach ca. 10 Minuten eine Stabilisierung des Potentials der polarisierten Stahlelektrode ein. Diese Methode ist zur Unterscheidung der Inhibitionslösungen von Nichtinhibitionslösungen vorgeschlagen worden.

In Inhibitionslösungen wird das Stahlpotential bei der Polarisation über + 500 mV verschoben / 8,9 /. Diese Methode basiert auf der Tatsache, daß die Metalle im passiven Zustand sehr leicht polarisierbar sind im Unterschied zu den Metallen im aktiven Zustand. Schon eine relativ geringe Stromdichte ist für die Verschiebung des Potentials der Elektrode im passiven Zustand bis in das Gebiet der Sauerstoffabscheidung ausreichend, was gleichzeitig von der Entstehung des passiven Zustands der Elektrode zeugt. Die Methode ist also vor allem zur Bewertung solcher als Inhibitor wirkender Stoffe geeignet, die den Stahl in den passiven Zustand überführen.

Um eine Vorstellung über die Werte des Stahlpotentials bei der anodischen Polarisation mit einer Stromdichte von 10 $\mu A/cm^2$ zu erlangen, sind wässrige Extrakte von Anstrichfilmen der üblichen Korrosionsschutzgrundanstriche gewählt worden, von denen bekannt ist, daß sie für Stahl in der Atmosphäre und in Flußwasser einen guten Korrosionsschutz bieten, darüber hinaus aber auch Natriumchloridlösungen, die demgegenüber die Stahlkorrosion stimulieren. Die in Tabelle 2 dargestellten Ergebnisse bestätigen ebenfalls, daß diese Methode für die Bewertung der Inhibitionseigenschaften der Anstrichkomponenten geeignet ist.

Tabelle 2 Werte der Stahlpotentiale bei der anodischen Polarisation mit einer Stromdichte von 10 $\mu A/cm^2$

Lösung bzw. Extrakt	pH-Wert	Leitfähigkeit in μS	Potential bei der Polarisation in mV
0,001 N NaCl	4,8	134	- 21
0,01 N NaCl	5,6	1190	- 136
Leinöl-Mennige-Anstrich	4,8	738	484
Mennigeanstrich-Bindemittel Lack aus Kumaronharz u. Tungoöl	4,8	130	464
Mennigeanstrich-Bindemittel Alkyd	4,9	133	1194
Ölanstrich mit Bleipulver	5,1	540	544

Die auf der Messung des Polarisationswiderstandes einer Stahlprobe in einer Lösung basierende Methode / 10,11 / gewährt eine gute Unterscheidung der Inhibitions- von den Nichtinhibitionslösungen (Abb. 2), jedoch sind bei der Arbeit mit den Extrakten der Anstrichfilme nicht immer eindeutige Ergebnisse erhalten worden (Tabelle 3). In der benutzten Anordnung hatte die geringe elektrische Leitfähigkeit der Extrakte auf die Messung einen negativen Einfluß, weshalb diese Methode noch weiter bearbeitet werden muß. Mit dieser Methode kann jedoch die Wirksamkeit auch solcher Inhibitoren bewertet werden, deren Funktion nicht auf der Passivierung des Stahls basiert. Die potentiodynamische Methode kann für das Studium der Inhibitionswirksamkeit der Anstrichkomponenten benutzt werden. Zum Beispiel korrespondieren die in Abb. 3

dargestellten Ergebnisse sehr gut mit den Masseverlusten des Stahls in 10 %igen wässrigen Anstrichfilmextrakten, die in Tabelle 4 dargestellt sind. Aus Tabelle 4 geht die Bedeutung des reaktiven Ölbindemittels für die Mennigeanstriche klar hervor.

Tabelle 3 Korrosionsgeschwindigkeit von Stahl in wässrigen Anstrichextrakten, bestimmt durch Messung des Polarisationswiderstandes

Bindemittel	Pigment	pH	Leitfähigkeit /µS	Korrosionsgeschwindigkeit /µm/a (aus der Messung d. Polarisationswiderstandes)	(aus der Masseänderung in den Extrakten)
Alkyd	Mennige	7,2	283	11	0,3
Alkyd	Zinkgelb	6,0	1661	5	3,3
Alkyd	Fe_2O_3	3,5	434	80	29,4
Alkyd	Zinkphosphat	5,3	624	25	50,0
Polystyren	Mennige	5,1	7,7	0	38,0
Polystyren	Zinkgelb	6,9	382	64	19,5
Polystyren	Fe_2O_3	5,7	269	68	42,0
Polystyren	Zinkphosphat	5,8	91	21	14,0
Firnis	Mennige	6,9	571	14	6,0
Firnis	Zinkgelb	6,7	1488	8	6,0
Firnis	Fe_2O_3	3,5	528	117	22,1
Firnis	Zinkphosphat	4,8	643	39	17,2

Tabelle 4 Masseverluste von Stahl in wässrigen Anstrichfilmextrakten mit Mennige pigmentiert, Prüfzeit 7 Tage

Lfd. Nr.	Bindemittel	Pigment	pH des Extraktes	Leitfähigkeit in /uS	Pb-Gehalt in mg/l	Korrosion in /um/ Jahr
1	PCV/PVAC	-	5,7	32	0	30,0 ± 2,2
2	"	Pb_3O_4	5,9	59	3,2	29,2 ± 3,1
3	Firnis	-	3,2	488	4,2	26,2 ± 0,7
4	"	Pb_3O_4	6,7	140	124	0
5	Leinöl	Pb_3O_4	5,5	356	750	0

Die potentiodynamische Kurve von Eisen im Extrakt des Anstrichfilms PVC/PVAC zeugt durch ihren flachen Verlauf davon, daß in einem breiten Potentialbereich keine elektrochemische Reaktion eintritt, bzw. daß der Ablauf dieser Rekation durch den hohen Ohmschen Widerstand der Lösung unterdrückt wird. Der Extrakt enthält eine minimale Menge gelöster und elektrochemisch reagierender Komponenten. Einen ähnlichen Verlauf hat auch die Kurve für den Extrakt des Anstrichfilms PVC/PVAC mit Mennige.

Die potentiodynamische Polarisationskurve vom Extrakt des Firnisanstrichfilms (Bild 3, Kurve 2) zeugt von dessen Reaktivität, was sich durch ein deutliches Maximum der Eisenauflösung im aktiven Zustand mit anschließender Passivierung äußert. Die Kurve des gleichen Extrakts unter Verwendung einer Platinelektrode weist dieses Maximum nicht auf und bestätigt damit, daß es sich um eine Eisenkorrosion handelt und nicht um die Oxydation der Lösungskomponente.

Die potentiodynamische Polarisationskurve des Firnisanstrichfilms mit Mennigegehalt weist ein Strommaximum auf, das der Oxydation des metallischen Bleis entspricht (Bild 3, Kurve 3a), das an der Eisenelektrode bei negativeren Potentialen abgeschieden wurde. Das wird durch ein noch höheres Maximum der Kurve bestätigt (Bild 3, Kurve 3b) die nach einer Polarisation von 1 Minute beim Potential - 1,0 V registriert wurde, da hierbei eine noch größere Bleimenge aus dem Extrakt abgeschieden wurde. Die angeführten Effekte werden noch deutlicher im Extrakt eines Bleimennige-Anstrichfilms (Tabelle 4, Probe 5), der eine hohe Bleimenge in der Lösung enthält.

Zu den erhaltenen Ergebnissen kann bemerkt werden, daß der Mechanismus der Schutzwirkung von Öl- und Firnis-Mennige-Anstrichen auch mit der Bleizementierung an der Stahloberfläche in Verbindung gebracht werden muß, was die gegenseitige Lage der aufgenommenen potentiodynamischen Kurven bestätigt.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Bestimmung der stabilen Korrosionspotentiale von Stahl in wässrigen Extrakten der Anstriche und - falls der Mechanismus der Schutzwirkung des Extraktes den Forderungen der Pourbaix-Diagramme entspricht -, die Übertragung der erhaltenen Werte in diese Diagramme, die Bestimmung des Stahlpotentials in den Anstrichextrakten bei der anodischen Polarisation mit Gleichstrom ($j = 10\ \mu A/cm^2$) und die Aufnahme von potentiodynamischen Polarisationskurven den Methodenkomplex zur Bewertung der Inhibitionswirkungen der Anstrichkomponenten in geeigneter Weise ergänzen.

Literatur

1. Mayne, J. E. O.: Research 5 (1972) 278
2. Appleby, A. J. und J. E. O. Mayne: J. Oil Col. Chem. Assoc. 50 (1967) 897
3. Mayne, J. E. O.: J. Oil Col. Chem. Assoc. 34 (1951) 473
4. Mayne, J. E. O. und van Roggen: J. Appl. Chem. 4 (1954) 384
5. Hancock, P.: Chem. Ind. 1964, 1961
6. Mayne, J. E. O. und Turgoose, S.: British Corrosion J. 11 (1976) 204
7. Golden, J. und J. E. O. Mayne: British Corrosion J. 13 (1978) 45
8. Honcock, P. und J. E. O. Mayne: J. Appl. Chem. 7 (1957) 700
9. Ruf, J.: Farbe u. Lack 79 (1973) 22
10. Prazàk, M.: Werkstoffe und Korrosion 25 (1974) 104
11. Clerbois, L.: Cebelcor, Rapp. techn. 155 (1969) ...

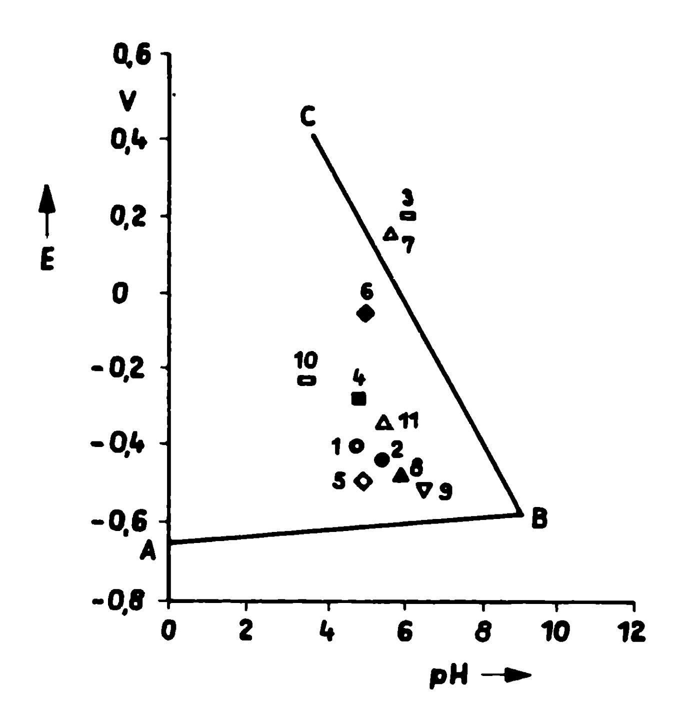


Abb. 1: Teil des Potential-pH-Diagramms nach Pourbaix für Eisen in Wasser in Anwesenheit von Luftsauerstoff (bei Passivierung entsteht Ferrioxid).
Die Punkte sind nach Tab. 1 numeriert.

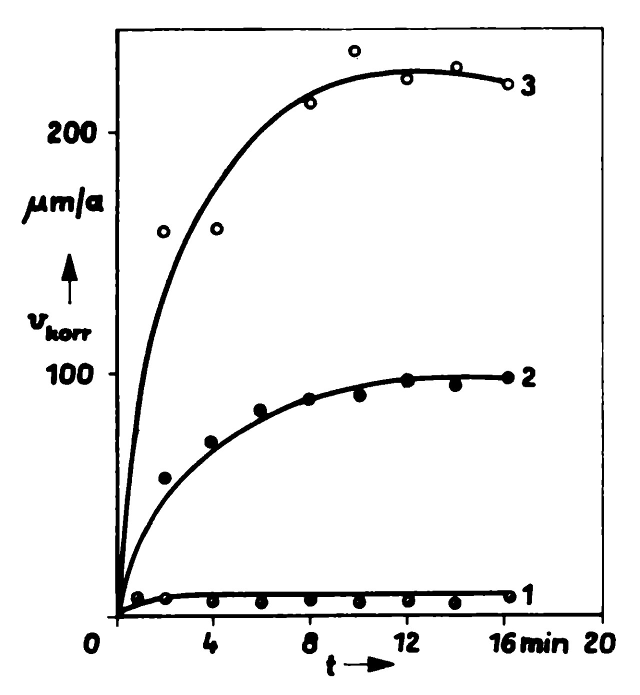


Abb. 2: Polarisationswiderstand in verschiedenen Medien:
1: 3 % K_2CrO_4; pH = 8,8; Leitfähigkeit: 25,4 mS;
2: Wasserleitungswasser; pH = 7,3; Leitfähigkeit: 0,47 mS;
3: 3 % NaCl; pH = 5,9; Leitfähigkeit: 30 mS
V_{korr}: Korrosionsgeschwindigkeit

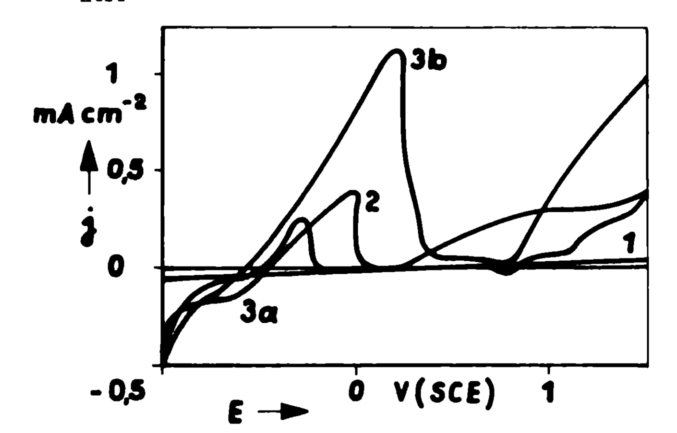


Abb. 3: Potentiodynamische Polarisationskurven von Eisen und Platin in Wasserextrakten von Anstrichfilmen. (Beschreibung im Text).

Elektrochemie und Korrosion
Wechselwirkung zwischen Grundlagen und Anwendung

Von E. HEITZ[1]

Abstract

First of all, the aims of the investigations are characterized shortly, followed by a survey of the historical development of electrochemical views on corrosion. It turned out that up from the middle of the sixties fundamental research directed on the application of its results became more and more important. The portion of electrochemical methodology is analyzed with the help of 250 projects taken from the fields of material choice, determination of corrosion rates, damage analysis, protection against corrosion, development of methods and attendant research. The interaction between fundamentals and application is illustrated by examples of practical use, which do not only demonstrate the important motivation arising from this interaction, but also show that only in this way an effective solution of existing problems can be guaranteed.

1. Einleitung

Korrosionsvorgänge bei metallischen Werkstoffen verlaufen in der Regel nach elektrochemischen Mechanismen, für deren Aufklärung man eine Reihe elektrochemischer Untersuchungsverfahren anwenden kann / 1 /. Wenn die praktische Anwendung bei Korrosionsschutzmaßnahmen und Korrosionsprüfung im Vordergrund steht, bieten sich ebenfalls elektrochemische Methoden an, doch spielen auch andere Untersuchungsverfahren und Erfahrungen eine wichtige Rolle.

In der Vergangenheit ist häufig nicht genügend beachtet worden, daß bei der praktischen Anwendung von Werkstoffen wertvolle Anregungen für die Grundlagenforschung über Korrosionsprozesse erhalten werden und andererseits die Ergebnisse der Grundlagenforschung zu neuen Schutzverfahren und zu beständigeren Werkstoffen führen können. Man kann also enge Wechselbeziehungen zwischen Korrosionsforschung im Laboratorium und Korrosionsschutz in der Praxis feststellen.

---

1) Prof. E. Heitz, Dechema-Institut, Theodor-Heuss-Allee 25, D-6000 Frankfurt/Main

Das Dechema-Institut hat sich in den letzten 20 Jahren diese Wechselbeziehungen zunutze gemacht und dabei wertvolle Erkenntnisse für den praktischen Korrosionsschutz einerseits und für die Werkstoffentwicklung andererseits gewonnen. Darüber soll im folgenden berichtet werden.

2. Aufgaben des Dechema-Institutes im Zusammenhang mit den Wechselbeziehungen zwischen Korrosionsforschung und Korrosionsschutz

Abb. 1 gibt eine Zusammenstellung von 250 Werkstoff- und Korrosionsprojekten geordnet nach ihrer Art und nach dem Anteil eingesetzter Untersuchungsmethoden. Man kann fünf Themengruppen unterscheiden, die wie folgt zu charakterisieren sind:

Werkstoffwahl

Ein übliches Ensemble von Werkstoffwahlproblemen enthält einen Großteil von Fragen, die mit vorhandenem Wissen gelöst werden können. Nur in einer kleinen Zahl von Fällen sind Experimentaluntersuchungen notwendig, die allerdings umfangreich und kompliziert sein können, wie etwa bei neuen Technologien. Hiervon wiederum in wenigen Fällen führen elektrochemische Untersuchungen weiter. Dies erklärt die relativ geringe Beteiligung der Elektrochemie an derartigen Fragestellungen.

Bestimmung von Korrosionsgeschwindigkeiten

Bei der Bestimmung von Korrosionsgeschwindigkeiten spielen elektrochemische Methoden ebenfalls eine nur geringe Rolle. Fragen nach der Korrosionsgeschwindigkeit für ein gegebenes System Werkstoff/Medium (Korrosionssystem) erfordern jedoch ein hohes Maß an Zuverlässigkeit. Elektrochemische Methoden können nur zusammen mit klassischen analytischen Methoden (z. B. Massenverlustmessung) und der Metallographie sichere Resultate ergeben. Mangel an Zeit und Geld führt dann oft dazu, daß auf die elektrochemischen Prüfverfahren verzichtet wird. Die Domäne dieser Verfahren liegt sicherlich mehr auf dem Gebiet der Grundlagenuntersuchungen als im Produzieren von Beständigkeitsdaten für die Praxis.

Schadensaufklärung und Korrosionsschutz

Von den bei uns angefallenen Problemen zum Themenkomplex "Schadensaufklärung und Korrosionsschutz" sind etwa 20 % schwerpunktmäßig elektrochemisch bearbeitet worden. Hierzu gehören beispielsweise Schadensfälle aus dem Gebiet Kontaktkorrosion oder Fragen des elektrochemischen Schutzes, die sich an Hand von Laboratoriums-Modellversuchen elegant und zuverlässig beantworten lassen. Daß der Anteil nicht höher ist, liegt zum einen daran, daß die Schadensstatistik eine Anzahl nichtelek-

trochemische Prozesse enthält, zum anderen als Ursache eine falsche Werkstoffwahl oder Überbeanspruchung festgestellt wurde und somit weitergehende elektrochemische Untersuchungen sich erübrigten.

Methodenentwicklung

Zweifellos spielt die Elektrochemie bei der Methodenentwicklung eine dominierende Rolle. Hier spiegelt sich die oben erwähnte Erwartungshaltung der Praxis gegenüber den Möglichkeiten elektrochemischer Methoden wider. Das Spektrum der vorgelegten Fragestellungen ist breit: Quantitative Auswertung von Strom-Spannungs-Kurven hinsichtlich der Korrosionsgeschwindigkeit, Anwendung von Polarisationswiderstandsmessungen, Methoden zur Charakterisierung der Inhibitorwirksamkeit, Simulation von Korrosionsprozessen im Betrieb und in der Natur an Hand von Modellversuchen im Laboratoriumsmaßstab, Fragen des geometrischen und zeitlichen Scale down und Scale up.

Begleitende Untersuchungen für neue Technologien und Werkstoffentwicklungen

Die Entwicklung neuer Technologien erfordert eine Begleitforschung auf dem Gebiet der Korrosion und des Korrosionsschutzes. Hier bestehen viele Anwendungsmöglichkeiten für die Elektrochemie. Einige typische Beispiele sind Werkstoff- und Korrosionsfragen bei Solarenergieanlagen, bei der Nutzung von Erdwärme, in der Meerestechnik, in der Wiederaufarbeitung und Endlagerung radioaktiver Abfallstoffe.

Begleitende elektrochemische Untersuchungen sollten auch zum Instrumentarium bei der Entwicklung neuer Werkstoffe gehören. Sie sind angewandt worden bei der Charakterisierung von weichmartensitischen hochlegierten Stählen für die Anwendung in der Meerestechnik und bei austenitisch-ferritischen hochlegierten Stählen für die Rauchgasentschwefelung. Im wesentlichen handelt es sich dabei um Parameterstudien, die die Einsatzgrenzen unter extremen Bedingungen aufzeigen.

3. Anwendungsbeispiele aus der Praxis

Die folgenden Beispiele sind unter dem Aspekt des Zusammenwirkens von Grundlagen und Anwendung ausgewählt.

Beispiel 1: Werkstoffwahl und Werkstoffzustand

Im Primärkreislauf von Druckwasser-Kernkraftwerken werden für bestimmte Anlagenteile 17 %ige Chromstähle eingesetzt. Das Medium ist borathaltiges, ansonsten hochreines Wasser. Korrosionsschäden ließen vermu-

ten, daß die eingesetzten Werkstoffe durch falsche Wärmebehandlung in einen korrosionsanfälligen Zustand versetzt wurden. Dies konnte durch metallographische Untersuchungen bestätigt werden, die Ausscheidungen von sog. δ-Ferrit zeigten. Die elektrochemische Untersuchung von richtig und falsch wärmebehandelten 17 %igem Chromstahl ergab tatsächlich signifikante Unterschiede. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse von Lochfraßpotentialbestimmungen in borathaltigem Elektrolyten, dem zur Verschärfung der Aggressivität des Mediums steigende Mengen an Chloriden zugesetzt wurden. Man erkennt, daß mit zunehmendem Chloridgehalt das Lochfraßpotential des hochlegierten Stahls mit δ-Ferritausscheidungen negativer wird und somit das Korrosionsrisiko steigt.

Bei der Untersuchung wurde eine im Forschungsinstitut Meinsberg entwickelte Unterbrechereinheit verwendet / 2 /, ohne deren Einsatz die Messungen in den wenig leitfähigen Medien nicht möglich gewesen wäre.

Beispiel 2: Schadensaufklärung und Simulationsversuche

Das Beispiel handelt von Kontaktkorrosion an Automobilbauteilen aus Mg-Basislegierungen. Wenn zur Verbindung solcher Bauteile aus Festigkeitsgründen Schrauben aus unlegiertem Stahl verwendet werden, kommt es in der Umgebung der Schrauben unter der Einwirkung von chloridhaltigen Wässern (Streusalz im Winter) zu Kontaktkorrosion. Dabei fungiert die Schraube als Katode, und als Hauptreaktionsprodukt entsteht Wasserstoff. Für elektrochemische Untersuchungen sind interessant die Ermittlung der Gesamtkorrosion und die Bestimmung des durch die Elementwirkung verursachten Korrosionsanteils. Hierzu wurde die in Abb. 3 dargestellte Korrosionselementanordnung gewählt. Eine Platte aus Mg9AlZn mit isoliert angebrachter Schraube wird in 1%ige wäßrige Chloridlösung getaucht und der "Kurzschlußstrom" über einen niederohmigen Widerstand gemessen. Neben solchen Elementstrommessungen wird der Massenverlust bestimmt. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse von Elementstrommessungen an Kombinationen der Mg-Legierung mit Schrauben unterschiedlicher Zusammensetzung und Oberfläche. Man erkennt, daß - wie zu erwarten - die Elementströme stark von der Art des Schraubenwerkstoffes abhängen. In Abb. 5 sind die Gesamtmassenverluste und die durch die Elementwirkung zustande gekommenen Massenverluste zusammengestellt. Interessanterweise ist der Anteil der Eigenkorrosion (d. h. die über den Elementstrom hinausgehenden Korrosion) etwa proportional dem Elementstrom. Ursache hierfür dürfte ein interkristalliner Korrosionsangriff durch die Elementwirkung sein, die eine Zerstörung des Gefüges zur Folge hat. Dabei fallen erhebliche Mengen an intakten Kristallitkörnern

der Mg-Legierung im schlammartigen Korrosionsprodukt an, die elektrochemisch nicht erfaßt werden können.

Als Abhilfemaßnahme wurde empfohlen, die Schrauben zu verzinken, da dadurch die Elementströme sehr klein werden.

Es ist noch interessant, die katodischen Strom-Spannungs-Kurven der Wasserstoffentwicklung an den geprüften Schraubenwerkstoffen zu vergleichen (Abb. 6). Die Übereinstimmung mit der Reihenfolge der Elementstromwirkung in Abb. 4 ist gut. Zur Lage der Strom-Spannungs-Kurve an Pb ist noch zu bemerken, daß die Überspannung unerwartet niedrig ist. Die Erklärung hierfür dürfte sein, daß die Austauschstromdichte pH-abhängig ist. Ein Elektrolyt, der mit Mg-Korrosionsprodukten gesättigt ist, nimmt pH-Werte um 11 an. Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit der Wasserstoffelektrode an Pb fehlen indes in der Literatur, was angesichts jahrzehntelanger Grundlagenforschung auf dem Gebiet der Wasserstoffelektrode verwundert.

Beispiel 3: Begleitende Untersuchungen für neue Technologien

Bei vielen Technologien, die Fluide als Arbeistmedium benutzen, werden höhere Wirkungsgrade durch höhere Strömungsgeschwindigkeiten angestrebt. Man nimmt dabei höhere Betriebskosten zugunsten niedriger Invesitionskosten (z. B. bei Rohren kleinere Durchmesser) in Kauf und findet ein wirtschaftliches Optimum bei Betriebszuständen mit höheren Strömungsgeschwindigkeiten. Diese Verschärfung der Betriebsbedingungen hat vermehrte strömungsabhängige Korrosion zur Folge, wie etwa bei der Förderung von Öl und Gas in der Offshore-Technik.

In Abb. 7 ist das Fließschema einer Anlage für Korrosionsuntersuchungen unter Strömungsbeanspruchung gezeigt / 3 /. Die Meßstrecke ist ein segmentiertes Rohr mit einer Lochblende, deren Wirkung auf die örtliche Korrosionsverteilung stromabwärts interessiert. Zunächst wurden Stofftransportmessungen mit Hilfe elektrochemischer Grenzstrommessungen durchgeführt. Das Ergebnis ist aus Abb. 8 zu ersehen / 3 /. Dargestellt ist der Verlauf des auf die glatte Rohrströmung bezogenen Stofftransportkoeffizienten mit der Reynolds-Zahl als Parameter (Stofftransportkoeffizient $\sim$ Grenzstrom der konvektiven Diffusion). Man erkennt, daß der Stofftransport stromabwärts in einem Abstand von 2,5 d ein Maximum besitzt, wie aus der Hydrodynamik gestörter Strömungen zu erwarten ist.

Werden analoge Korrosionsversuche durchgeführt, und zwar am System unlegierter Stahl /3 % NaCl-Lösung, so ergibt sich eine Verteilung der strömungsabhängigen Korrosion entsprechend Abb. 9 / 4 /. Es ist festzustellen, daß Stofftransport und Korrosionsgeschwindigkeit parallel laufen, wie bei einer stofftransportbeeinflußten Korrosion auch zu erwarten ist. Eine Ausweiterung der Versuche auf zweiphasige Strömungen (sandhaltiges Formationswasser) ist im Gang, und auch in diesem Falle werden die elektrochemischen Begleituntersuchungen von großem Nutzen sein.

Beispiel 4: Korrosion in organischen Medien

Probleme der Korrosion in organischen Medien gehen auf die 50er Jahre zurück, als beispielsweise K. SCHWABE Untersuchungen zur Korrosion von Eisen in Ameisensäure durchführte / 5 /. Abb. 10 zeigt die Wechselwirkung zwischen Grundlagenuntersuchungen und anwendungsorientierten Untersuchungen, wie sie im Dechema-Institut in ihrer zeitlichen Abfolge gelaufen sind. Fragestellungen aus Produktionsbetrieben organischer Chemiekalien waren schon lange bekannt und praktische Erfahrungen in Tabellenwerken zusammengefaßt / 6 /. Hieraus entwickelten sich Grundlagenuntersuchungen zum Mechanismus solcher Korrosionsvorgänge. Ein besonderes Problem war dabei die Messung elektrochemischer Kenngrößen in wenig leitfähigen Medien, die schließlich zur Untersuchung nichtelektrochemischer Mechanismen vom Typus chemischer Radikalreaktionen führte. Auch hier gaben ungeklärte Schadensfälle aus der Praxis den Anstoß zur Untersuchung der Vorgänge der Metallkorrosion in Halogenkohlenwasserstoffen und schließlich zu Empfehlungen im Umgang mit Halogenkohlenwasserstoffen / 7 /. Das Schema in Abb. 9 enthält alle zuvor genannten wichtigen Disziplinen der Korrosionsforschung und des Korrosionsschutzes, nämlich Werkstoffwahl, Bestimmung der Korrosionsgeschwindigkeit, Schadensaufklärung und begleitende Untersuchungen für neue Technologien.

Am Beispiel der Korrosion in organischen Medien läßt sich überzeugend demonstrieren, daß sich Grundlagenforschung, Anwendung und Praxiserfahrungen gegenseitig stimulieren und zu einem besseren Ergebnis führen, als wenn die Disziplinen voneinander getrennt existieren.

4. Folgerungen

Die Wechselwirkung zwischen Grundlagen und Anwendung stellt für diejenigen, die sich mit Werkstoff- und Korrosionsproblemen befassen, eine wichtige Frage dar und erlaubt erst die effektive Bearbeitung der an-

stehenden Probleme.

Die Bedeutung elektrochemischer Methoden bei der Lösung von Korrosionsfragen wechselt je nach Fragestellung. Von etwa 250 Einzelproblemen konnten etwa 20 % vorrangig auf elektrochemischem Wege bearbeitet werden. Dabei steht die Entwicklung neuer Methoden mit Abstand an der Spitze. Naturgemäß ist die Domäne der Elektrochemie die reine Grundlagenforschung; in der Anwendung spielt sie eine angemessene Rolle und darf weder unter- noch überbewertet werden.

Die dargestellten Erkenntnisse sind zwar in einem chemisch-technisch orientierten Institut gewonnen worden, dürften aber ziemlich allgemeingültig sein, da der Großteil der bearbeiteten Projekte aus der nichtchemischen Industrie (Maschinenbau, Energietechnik, Automobilindustrie, neue Technologien, Umweltschutz) und aus dem Alltag (Wasserversorgung, Haustechnik) stammen.

Dank

In der vorliegenden Darstellung sind Ergebnisse aus Projekten eingeflossen, die auch von Kollegen aus dem Dechema-Institut bearbeitet wurden. Ihnen, insbesondere Herrn W. Schiffmann gilt mein besonderer Dank.

Literatur

1. Heitz, E., R. Henkhaus, A. Rahmel: Korrosionskunde im Experiment, Verlag Chemie, BRD Weinheim, 1983

2. Oelßner, W.: Informationen aus dem Forschungsinstitut Meinsberg Nr.1 (1982) 47

3. Sydberger, T. und U. Lotz: J. electrochem. Soc. 129 (1982) 276

4. Lotz, U.: Dissertation TH Darmstadt, 1982

5. Schwabe, K.: Säurekorrosion von Metallen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln, Berlin: VEB Verlag Technik 1952

6. Rabald, E. und D. Behrens: Dechema-Werkstofftabelle, Frankfurt, BRD

7. Heitz, E. und W. Deuchler: Werkst. u. Korr. 31 (1980) 157

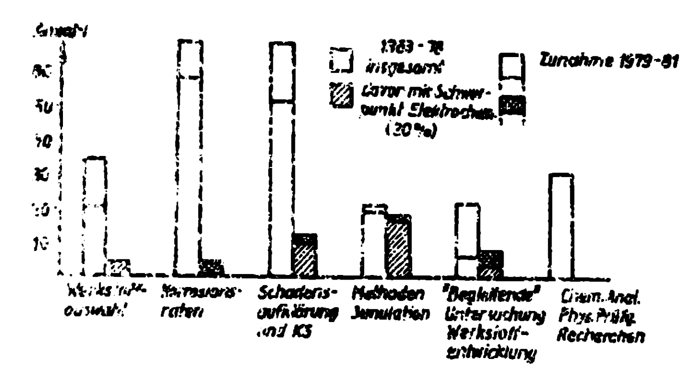


Abb. 1: Verteilung von 250 im Dechema-Institut bearbeiteten Korrosionsprojekten und Anteil elektrochemischer Methoden

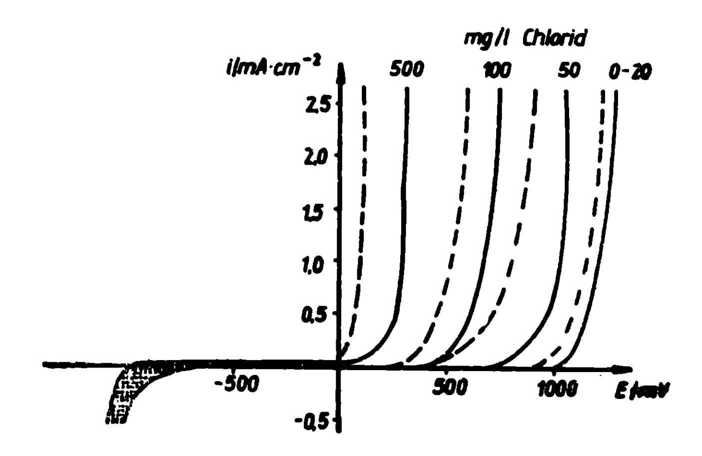


Abb. 2: Quasi-stationäre Strom-Spannungs-Kurven zur Bestimmung des Lochfraßpotentials; Werkstoff: 17 % Chromstahl ohne (——) und mit (——) δ-Ferrit in borathaltiger Lösung, H_2-bespült, 90 °C und verschiedenen Zusätzen an Chloriden

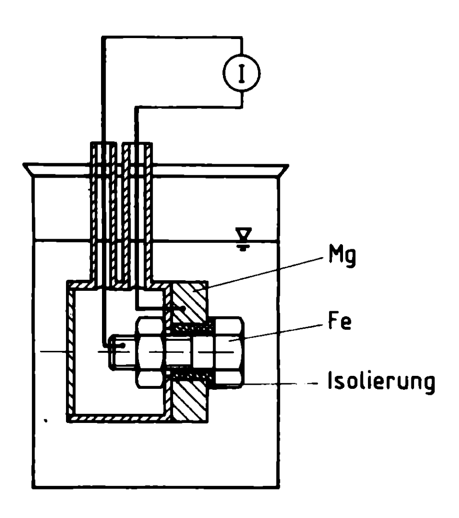


Abb. 3: Modellanordnung zur Messung der Kontaktkorrosion einer Magnesiumlegierung mit Stahl

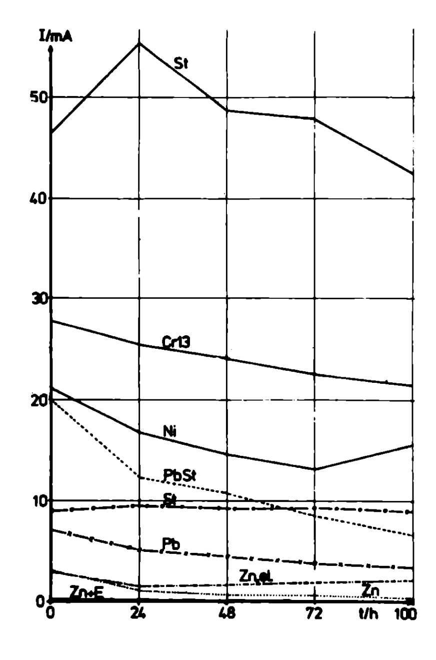


Abb. 4: Elementströme über der Zeit in Abhängigkeit von Art und Oberfläche der Verbindungsschraube

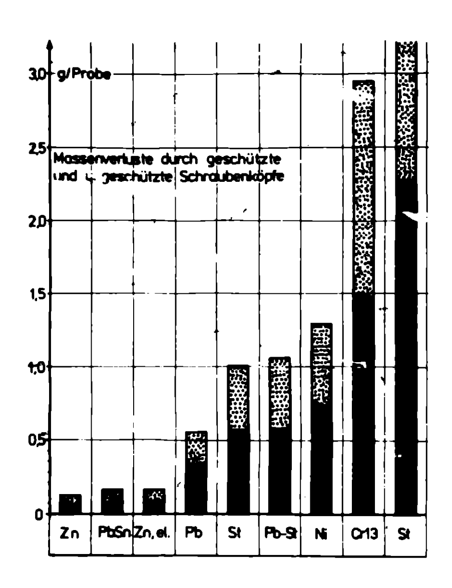


Abb. 5: Gesamter Massenverlust und Massenverlust aus dem Elementstrom

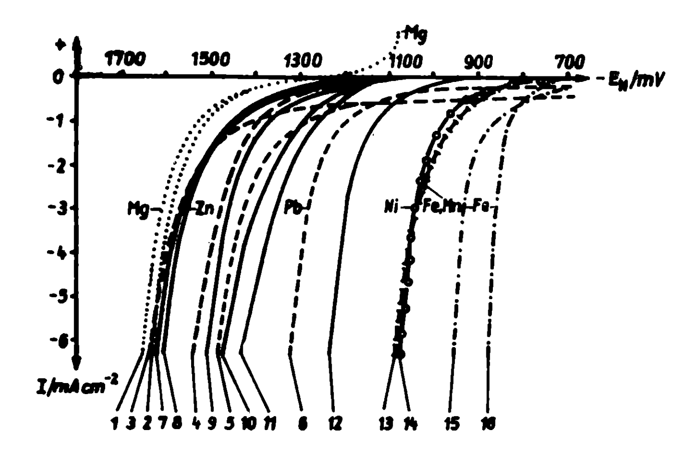


Abb. 6: Katodische Äste der Stromdichte-Potential-Kurven der verwendeten Verbindungswerkstoffe

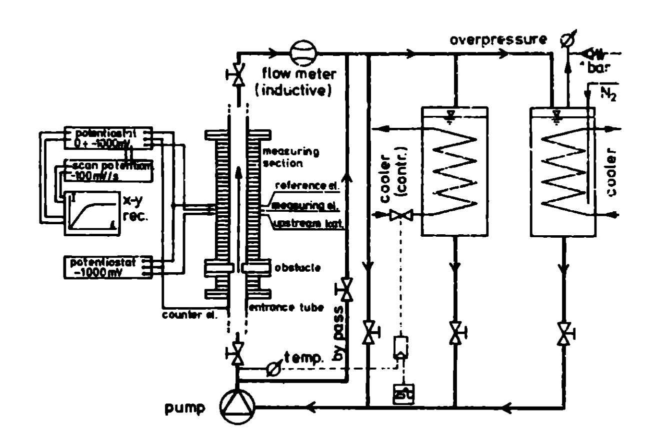


Abb. 7: Fließschema für eine halbtechnische Anlage zur Untersuchung der strömungsabhängigen Korrosion

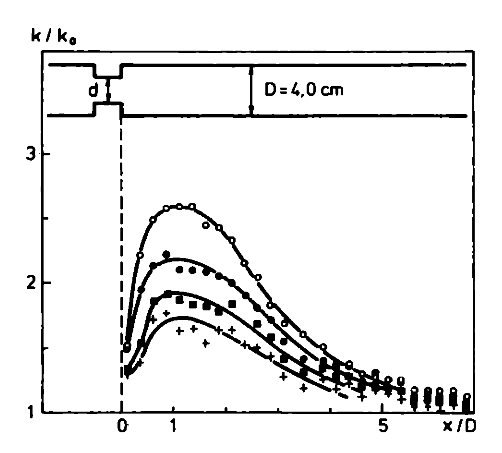


Abb. 8: Verlauf des relativen Stofftransportkoeffizienten k/k_o stromabwärts (von links nach rechts) einer Lochblende in Abhängigkeit von der Reynoldszahl:

- o Re = $2{,}1 \cdot 10^4$
- ■ Re = $8{,}4 \cdot 10^4$
- ● Re = $4{,}2 \cdot 10^4$
- + Re = $1{,}3 \cdot 10^5$

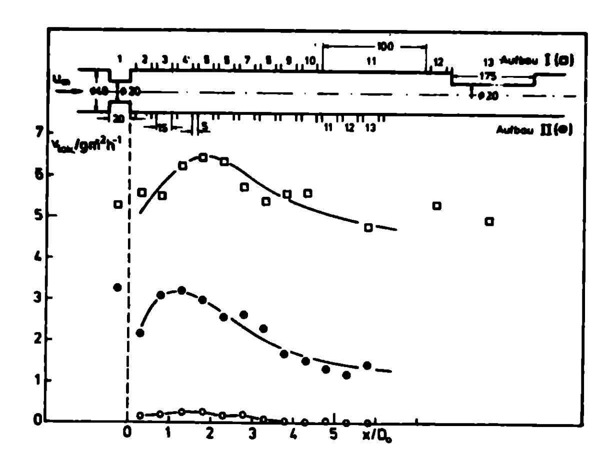


Abb. 9: Verlauf der Korrosionsgeschwindigkeit von unlegiertem Stahl in gepufferter ● und ungepufferter □ 3 % NaCl-Lösung; o 13 % Chromstahl; gleiches Strömungsmodell wie in Abb. 8

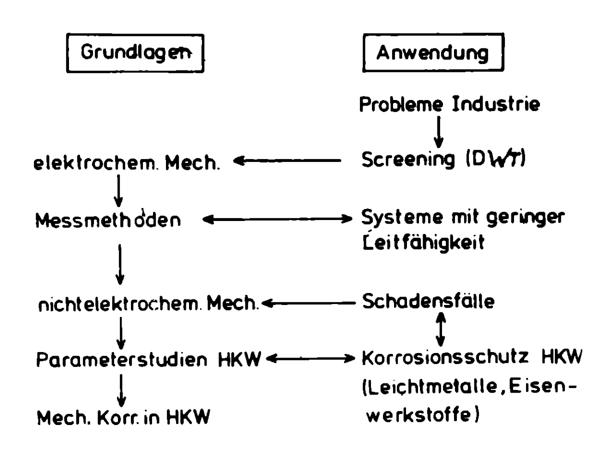


Abb. 10: Wechselwirkung zwischen Grundlagen und Anwendung am Beispiel der Korrosion in organischen Medien
(DWT Dechema-Werkstofftabelle, HKW Halogenkohlenwasserstoffe)

Untersuchungen zur Zuverlässigkeit elektrochemischer Meßwertgeber

Von REINHARD LANGE[1]

Abstract

Reliability becomes more and more significant as a property of value in use also for electrochemical measuring devices. The reliability of electrochemical measuring devices is determined by the sensor. In this article a practicable definition for drift failures is explained. This is the basis for a mathematical modell of drift processes and its description by characteristic values of reliability. These results are compared with practical investigations about reliability of glass-electrode measuring chains.

Die Zuverlässigkeit ist heute zu einem wesentlichen Qualitätsmerkmal technischer Erzeugnisse geworden. In ihrer allgemeinsten Begriffsbestimmung charakterisiert sie die Betriebssicherheit bzw. das Ausfallverhalten des Erzeugnisses über einen längeren Zeitraum. Diese Eigenschaft wird entscheidend vom Verwendungszweck, den Einsatzbedingungen und den Anforderungen an das Erzeugnis bestimmt / 1 /.
Zur quantitativen Beschreibung der Eigenschaft Zuverlässigkeit dienen Kenngrößen, wie Ausfallrate, Überlebenswahrscheinlichkeit, mittlere Lebensdauer oder Verfügbarkeit. Die Ableitung dieser Kenngrößen basiert auf mathematischen Zuverlässigkeitsmodellen, von denen das Boolesche Modell und das Markoff-Modell die bekanntesten sind. Hauptaufgabe der praktischen Zuverlässigkeitsarbeit ist die Ermittlung derartiger Kenngrößen zur Beurteilung des Zuverlässigkeitsverhaltens der Erzeugnisse / 2,3 /.

Die immer breitere Anwendung elektrochemischer Meßeinrichtungen in nahezu allen Bereichen der Wirtschaft und die damit verbundenen Funktionen zur Regelung und Überwachung ganzer Produktionsprozesse stellen auch hier ständig höhere Anforderungen an die Zuverlässigkeit. Das Kernstück einer elektrochemischen Meßeinrichtung bilden die Meßwertgeber. Das von ihnen abgegebene elektrische Signal steht in einem bestimmten funktionellen Zusammenhang zu der zu messenden Aktivität bzw. Konzentration eines Stoffes in einer vorgegebenen Lösung oder einem Gas.

[1]) Dr.-Ing. Reinhard Lange
Forschungsinstitut Meinsberg

Dieses Signal wird in der Meßwertverarbeitung verstärkt, von eventuell vorhandenen weiteren Einflußgrößen getrennt und zur Anzeige bzw. Auswertung gebracht. Ausgehend von dieser allgemeinen Struktur einer elektrochemischen Meßeinrichtung lassen sich folgende Schwerpunkte für die Beurteilung der Zuverlässigkeit ableiten:

1. Die Zuverlässigkeit der Meßwertverarbeitung ist im allgemeinen wesentlich höher als die Zuverlässigkeit der Meßwertgeber. Der rasch steigende Integrationsgrad elektronischer Bauelemente und die hiermit verbundene Vereinfachung der Anwendung und Auswertung, bis hin zur mikrorechnergesteuerten Meßdatenerfassung, haben in erster Linie Einfluß auf die Zuverlässigkeit der Meßwertverarbeitung.

2. Die Zuverlässigkeit der Meßwertgeber ist auf Grund des direkten Kontaktes mit dem Meßmedium sehr stark von den Einsatz- und Meßbedingungen abhängig.

3. Für die Beurteilung der Zuverlässigkeit der Meßwertgeber sind insbesondere Untersuchungen zu Driftprozessen von entscheidender Bedeutung.

Ausgehend von diesen Betrachtungen folgt, daß bei der weiteren Entwicklung und besonders bei der Zuverlässigkeitsarbeit die elektrochemischen Meßwertgeber im Mittelpunkt des Interesses stehen müssen.

In der Zuverlässigkeitstheorie wird gewöhnlich davon ausgegangen, daß eine Betrachtungseinheit entweder arbeitsfähig oder nicht arbeitsfähig ist. Für die Beurteilung der Zuverlässigkeit elektrochemischer Meßwertgeber reicht diese einfache Betrachtungsweise jedoch nicht aus. Den Anwender interessiert neben der Beurteilung der Funktionsfähigkeit des Meßwertgebers auch die Einhaltung eines maximal zulässigen Meßfehlers. Die Einbeziehung einer derartigen Fragestellung in den Problemkreis Zuverlässigkeit erfordert eine geeignete Ausfalldefinition, die vor allem solche Faktoren, wie die Drift charakteristischer Kenngrößen der Meßwertgeber, die damit verbundene Notwendigkeit zur Kalibrierung und die Abhängigkeit der Meßabweichung vom Zeitabstand zur Kalibrierung berücksichtigt. Für elektrochemische Meßwertgeber erweist es sich deshalb als besonders günstig, die Ausfälle nach der Geschwindigkeit der Änderung bestimmter Kenngrößen in Spontan- und Driftausfälle zu untergliedern.
Spontanausfälle elektrochemischer Meßwertgeber sind mit einem relativ plötzlichen Abbruch der Meßfähigkeit des Gebers verknüpft. Die hier

wirkenden Ausfallmechanismen umfassen mechanische Einflüsse, Isolationsprobleme sowie alle spontanen Veränderungen in den Elektroden- oder Membraneigenschaften. Derartige Ausfälle sind hinsichtlich des technischen Umfangs als Totalausfälle zu werten / 1 /.
Die Drifterscheinungen werden gekennzeichnet von einer langsamen, stetigen Veränderung charakteristischer Kenngrößen des Meßwertgebers, die insbesondere die Übertragungsfunktion bestimmen. Erst durch Kalibrierung wird dieser Zusammenhang zwischen der zu messenden Konzentration und dem vom Meßwertgeber gelieferten elektrischen Signal eindeutig. Ausgehend vom Kalibrierungszeitpunkt führen die Drifterscheinungen zu einer langsamen, stetigen Änderung der Meßabweichung. Die Überschreitung einer vorgegebenen Fehlergrenze für die Meßabweichung wird als Driftausfall im Sinne der Zuverlässigkeit betrachtet. Drift- und Spontanausfälle unterscheiden sich äußerlich durch unterschiedliche Änderungsgeschwindigkeiten bestimmter Kenngrößen, die wirkenden Ausfallmechanismen können jedoch völlig anders geartet sein. Eine derartige Definition des Driftausfalls hat insbesondere hinsichtlich Anschaulichkeit und Kompatibilität der Zuverlässigkeitskenngrößen für Drift- und Spontanausfall viele Vorteile.
Mit den gegebenen Ausfalldefinitionen ist es möglich, Drift- und Spontanausfälle relativ getrennt zu betrachten. Hinsichtlich der Spontanausfälle entspricht die Untersuchungs- und Auswertemethodik bekannten Grundlagen / 2,3 / und ist unter Beachtung der bei elektrochemischen Meßwertgebern besonders ausgeprägten Abhängigkeit von den Einsatzbedingungen in gewisser Weise übertragbar.
Eine entscheidende Bedeutung kommt den Untersuchungen zur Driftzuverlässigkeit zu. Hierfür ist es notwendig, ein geeignetes Modell zur Beschreibung des Driftausfallverhaltens elektrochemischer Meßwertgeber aufzustellen.

Unter recht allgemeinen Bedingungen kann die Gesamtheit der Meßabweichungen X aller betrachteten Meßeinrichtungen in einem vorgegebenen Medium durch eine Normalverteilung N (μ, σ^2) beschrieben werden. Bei konstanten Einsatzbedingungen einschließlich der zu messenden Konzentration wird der Kalibrierungszeitpunkt mit $t = 0$ identifiziert und die hiervon ausgehende zeitliche Veränderung des Erwartungswertes $\mu(t)$ und der Streuung $\sigma^2(t)$ dieser Normalverteilung betrachtet.
Auf der Grundlage vorliegender Erfahrungen über das Driftverhalten elektrochemischer Meßwertgeber wurden folgende Ansätze für die Zeitabhängigkeiten des Erwartungswertes $\mu(t)$ und der Streuung $\sigma^2(t)$ untersucht:

$$\mu(t) = at \tag{1}$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 + (\sigma_\infty - \sigma_0)(1 - e^{-bt}). \tag{2}$$

Die lineare Zeitabhängigkeit für den Erwartungswert stellt die einfachste Näherung für kleine Änderungen eines Parameters bei einer Vielzahl von Einflußfaktoren dar. Für die Modellierung der Zeitabhängigkeit der Standardabweichung $\sigma(t)$ bildet die experimentell gestützte Erfahrung über die Existenz eines Sättigungswertes die Grundlage. Die Exponentialfunktion realisiert mit geringem mathematischen Aufwand diese Forderung. Bei Vorgabe einer maximal zulässigen, zweiseitigen Fehlergrenze vom Betrag h läßt sich die Wahrscheinlichkeit dafür berechnen, daß die Meßabweichungen diese Grenze überschreiten. Diese Wahrscheinlichkeit der Fehlerüberschreitungen wird als Driftausfall-Wahrscheinlichkeit P(t,h) interpretiert und in ihrer Zeitabhängigkeit betrachtet (Abb. 1).

$$P(t,h) = 1 + \Phi\left[\frac{\mu(t) - h}{\sigma(t)}\right] - \Phi\left[\frac{\mu(t) + h}{\sigma(t)}\right] \tag{3}$$

$$\Phi(x) = \int_{-\infty}^{x} \varphi(u)\, du \tag{4}$$

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{-\frac{u^2}{2}} \tag{5}$$

Bei bekannter Zeitabhängigkeit der Ausfallwahrscheinlichkeit läßt sich mit den in / 2,3 / gegebenen Definitionen der Zuverlässigkeitskenngrößen die Ausfallrate $\lambda(t,h)$ berechnen / 4 /.

$$\lambda(t,h) = \frac{\frac{dP}{dt}}{1 - P} \tag{6}$$

In Abb. 2 sind die nach den Gleichungen (3) und (6) berechneten Ausfallwahrscheinlichkeiten und Ausfallraten in Abhängigkeit der Zeit und der vorgegebenen Fehlergrenze dargestellt. Die Ausfallrate $\lambda(t,h)$ zeigt in ihrem Verlauf gewisse Ähnlichkeiten zu der aus der Literatur bekannten "Badewannenkurve" / 2,3 /, die für Spontanausfälle den Zusammenhang zwischen Ausfallrate und Lebensalter der Objekte be-

schreibt. Bei kleinen Zeitabständen von der Kalibrierung führt der rasche Anstieg der Streuung zu einer stark anwachsenden Breite der Verteilungsdichte der Meßabweichungen und damit zunächst zu einer Vielzahl von Fehlerüberschreitungen. Mit zunehmender Breite der Verteilungsdichte und mit der Annäherung der Streuung an ihren Sättigungswert verringert sich jedoch die Zahl der Fehlerüberschreitungen pro Zeiteinheit. Dieser mehr oder weniger stark ausgeprägten Frühausfallphase, gekennzeichnet durch fallende Ausfallrate nach einem Maximum, folgt ein Bereich, in dem der dominierende Einfluß der Mittelwertsverschiebung zum erneuten Anstieg der Ausfallrate führt.

Im Forschungsinstitut Meinsberg werden Untersuchungen zur Zuverlässigkeit der hier entwickelten und gefertigten elektrochemischen Meßwertgeber durchgeführt. Das vorgestellte Zuverlässigkeitsmodell ermöglicht in diesem Zusammenhang die quantitative Beurteilung des Driftverhaltens der betrachteten Meßwertgeber mittels Zuverlässigkeitskenngrößen.

An dieser Stelle sollen Ergebnisse von Zuverlässigkeitsuntersuchungen an pH-Meßketten, bestehend aus C-Glaselektroden GC 50 und Ag/AgCl-Bezugselektroden SE 20 / 5,6 / vorgestellt werden. Diese Elektroden wurden in verschiedenen Pufferlösungen (pH 6,86; pH 9,18; pH 1,68) bei einer Temperatur von T = 25 °C eingesetzt und das Spontan- und Driftausfallverhalten dieser Meßketten untersucht.
In Abb. 3 ist die Zeitabhängigkeit der Verteilung der Meßabweichung für den Einsatz von jeweils 30 pH-Meßketten in verschiedenen Pufferlösungen dargestellt. Die Zeitabhängigkeiten des Erwartungswertes $\mu(t)$ und der Streuung $\sigma^2(t)$ können nur aus dem Verhalten einer untersuchten Stichprobe bestimmt werden. Die angegebene Darstellung erlaubt einen Vergleich zwischen den zu diskreten Zeitpunkten ermittelten Schätzwerten

$$\text{Mittelwert } \bar{x} = \hat{\mu} \quad \text{und} \qquad (7)$$

$$\text{empirische Streuung } s^2 = \hat{\sigma}^2 \qquad (8)$$

sowie den nach den Gleichungen (1) und (2) errechneten Näherungsfunktionen.
Auf der Grundlage dieser Näherungen konnten Zuverlässigkeitskenngrößen errechnet werden. In Abb. 4 sind Ausfallfunktionen und Ausfallraten für das Driftausfallverhalten der pH-Meßketten in verschiedenen Pufferlösungen bei einer vorgegebenen Fehlergrenze von ΔpH = 0,05 dargestellt.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über die zugehörigen Modellparameter.

Tabelle 1: Modellparameter für das Driftausfallverhalten von Glaselektroden-Meßketten beim Einsatz in verschiedenen Pufferlösungen bei T = 25 °C und einer vorgegebenen Fehlergrenze von ΔpH = 0,05.

Pufferlösung pH	s_∞/s_0	b in h^{-1}	a in mV . h^{-1}	h/s_∞
1,68	81	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-4}$	2,3
6,86	55	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	2,7
9,18	50	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	1,5

Auf Grund der Anwendung der Schätzwerte $\bar{x}$ und s^2 für μ und σ^2 ist die Ausfallfunktion F(t,h) als Näherung der zugehörigen Ausfallwahrscheinlichkeit zu interpretieren. Der deutliche Unterschied im Verlauf der Kurven in Abhängigkeit von der Pufferlösung resultiert in erster Linie aus bleibenden Veränderungen in der Quellschicht der Glaselektrode insbesondere beim Einsatz in alkalischen Lösungen.
Der in Abb. 4 dargestellte Verlauf der Ausfallrate erlaubt Aussagen zu den Möglichkeiten der Näherung durch eine konstante, zeitunabhängige Größe. Die dann annehmbare Exponentialverteilung hat in der Zuverlässigkeitstheorie und insbesondere bei der praktischen Zuverlässigkeitsarbeit eine besondere Bedeutung erlangt. Das liegt vor allem daran, daß bei Vorliegen einer Exponentialverteilung die mathematischen Zusammenhänge zwischen den Zuverlässigkeitskenngrößen sehr einfach werden und das künftige Ausfallverhalten unabhängig davon ist, wie lange die Betrachtungseinheit bisher gelebt hat.
Bei Driftprozessen wird eine Alterung der Betrachtungseinheiten und damit eine zeitabhängige Ausfallrate entsprechend den Modellbetrachtungen erwartet. Unter Berücksichtigung des statistischen Charakters der in Abb. 4 ermittelten Kenngrößen ist zumindest eine stückweise Approximation durch konstante Ausfallraten möglich.

Hinsichtlich der Spontanausfälle wurde direkt von der Näherung des Ausfallverhaltens durch eine Exponentialverteilung ausgegangen. Getrennt für Glas- und Bezugselektroden konnten mittels geeigneter statistischer Schätzverfahren die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte

für die obere Vertrauensgrenze der Ausfallrate zur statistischen Sicherheit von 80 % ermittelt werden. Der durch diese obere Vertrauensgrenze der Ausfallrate λ_0 bestimmte, zu kleineren Werten hin offene Bereich enthält mit einer vorgegebenen statistischen Sicherheit S den "wahren", unbekannten Wert der Ausfallrate. Die Überprüfung des Ausfallverhaltens der untersuchten Stichprobe mittels Kolmogorov-Smirnov-Test / 2,3 / ergab keine Ablehnung für die Hypothese der Exponentialverteilung.

Tabelle 2: Obere Vertrauensgrenze der Ausfallrate für Spontanausfälle von Glas- und Bezugselektroden beim Einsatz in verschiedenen Pufferlösungen (pH 1,68 bis pH 9,18) bei einer Temperatur von 25 °C.

Type	Ausfallursache	λ_0 in h^{-1}
GC 50	mechanischer Ausfall	$8 \cdot 10^{-5}$
	Funktionsausfall	$3 \cdot 10^{-5}$
SE 20	Funktionsausfall	$1 \cdot 10^{-5}$

In Abhängigkeit von der Pufferlösung waren keine signifikanten Unterschiede im Spontanausfallverhalten der Elektroden nachweisbar. Die angegebenen Werte zeigen, daß bei diesen Einsatzbedingungen, allein auf Grund funktionsbedingter Ausfälle der Glaselektroden Lebensdauern von mehreren Jahren durchaus real sind.

Die hier dargelegten Ergebnisse sollen zeigen, daß das vorgestellte Modell eine Möglichkeit bietet, das Driftverhalten elektrochemischer Meßwertgeber mit den Methoden der Zuverlässigkeitstheorie zu beschreiben. Die Vorteile einer derartigen Auswertung liegen in der Anschaulichkeit der Kenngrößen, ihrer Vergleichbarkeit bei definierten Einsatzbedingungen und der Berücksichtigung des statistischen Charakters der Drift. Ausgehend von diesen Betrachtungen können die durch Material, Herstellung und Einsatz der Meßwertgeber bestimmten Einflußfaktoren auf die Zuverlässigkeitskenngrößen erkannt und untersucht werden.
Unter praktischen Einsatzbedingungen können neben den hier betrachteten Ausfallursachen andere Einflüsse (insbesondere die Verschmutzung des Meßmediums / 7 /) erheblich an Bedeutung gewinnen und die hier

ermittelten Zuverlässigkeitskenngrößen stark verändern. Exakte Aussagen zur Zuverlässigkeit elektrochemischer Meßwertgeber erfordern deshalb Untersuchungen unter genau definierten Einsatzbedingungen.

Die Ergebnisse der Zuverlässigkeitsuntersuchungen an elektrochemischen Meßwertgebern sind insbesondere für die Beurteilung des technologischen Herstellungsprozesses, die Abschätzung des Ersatz-, Wartungs- und Reparaturaufwandes und nicht zuletzt für Maßnahmen zur Erhöhung der Zuverlässigkeit von entscheidender Bedeutung / 8 /.

Literatur

1. TGL 26096 Bl. 1

2. Koslow, A.B., Uschakow, I.A.: Handbuch zur Berechnung der Zuverlässigkeit, Akademie-Verlag Berlin 1978

3. Störmer, H.: Mathematische Theorie der Zuverlässigkeit, Akademie-Verlag Berlin 1983

4. Sauer, W., Lange, R.: Untersuchungen zur Driftzuverlässigkeit elektrochemischer Meßwertgeber, Feingeräteteohnik (in Vorbereitung)

5. Schwabe, K.: pH-Meßtechnik, Verlag Theodor Steinkopff Dresden 1976

6. Elektrodenkatalog, Forschungsinstitut Meinsberg 1979

7. Hirsch, W., Möhler, W.: Firmenzeitschrift Forschungsinstitut Meinsberg, 10 (1972)

8. Lange, R: Dissertation A, TU Dresden 1982

Symbole und Abkürzungen

a	Parameter für $\mu(t)$
b	Parameter für $\sigma(t)$
ΔE	Potentialdifferenz
$F(t,h)$	Ausfallfunktion
h	Fehlergrenze
λ	Ausfallrate
λ_o	obere Vertrauensgrenze der Ausfallrate
μ	Erwartungswert
$N(\mu,\sigma^2)$	Normalverteilung
$P(t,h)$	Driftausfall-Wahrscheinlichkeit
$\Phi(x)$	standardisierte Normalverteilung
$\varphi(x)$	Dichte der standardisierten Normalverteilung
S	statistische Sicherheit
s^2	empirische Streuung
s	empirische Standardabweichung
σ^2	Streuung
$\hat{\sigma}^2$	Schätzwert für die Streuung
σ	Standardabweichung
T	Temperatur
t	Zeit
τ	"Zeitkonstante" der Drift
u	Integrationsvariable
X	Zufallsgröße Meßabweichung
$\bar{x}$	arithmetrischer Mittelwert

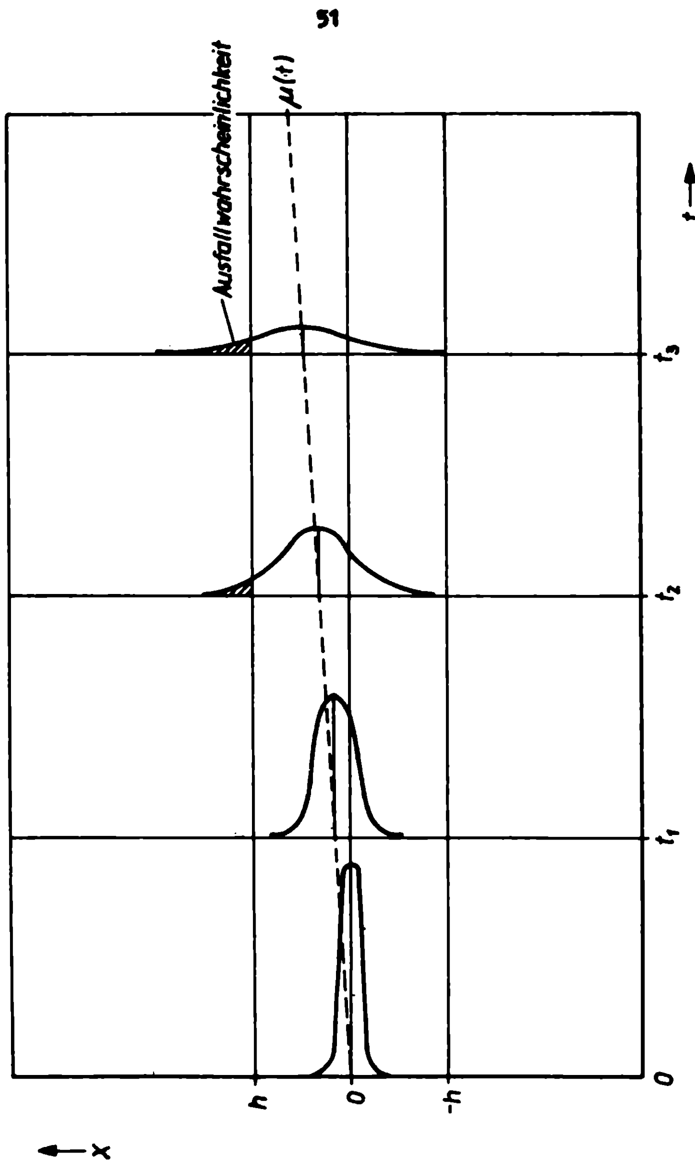


Abb. 1: Schematische Darstellung der Veränderung der Verteilungsdichte der Meßabweichungen in Abhängigkeit vom Zeitabstand zur Kalibrierung.

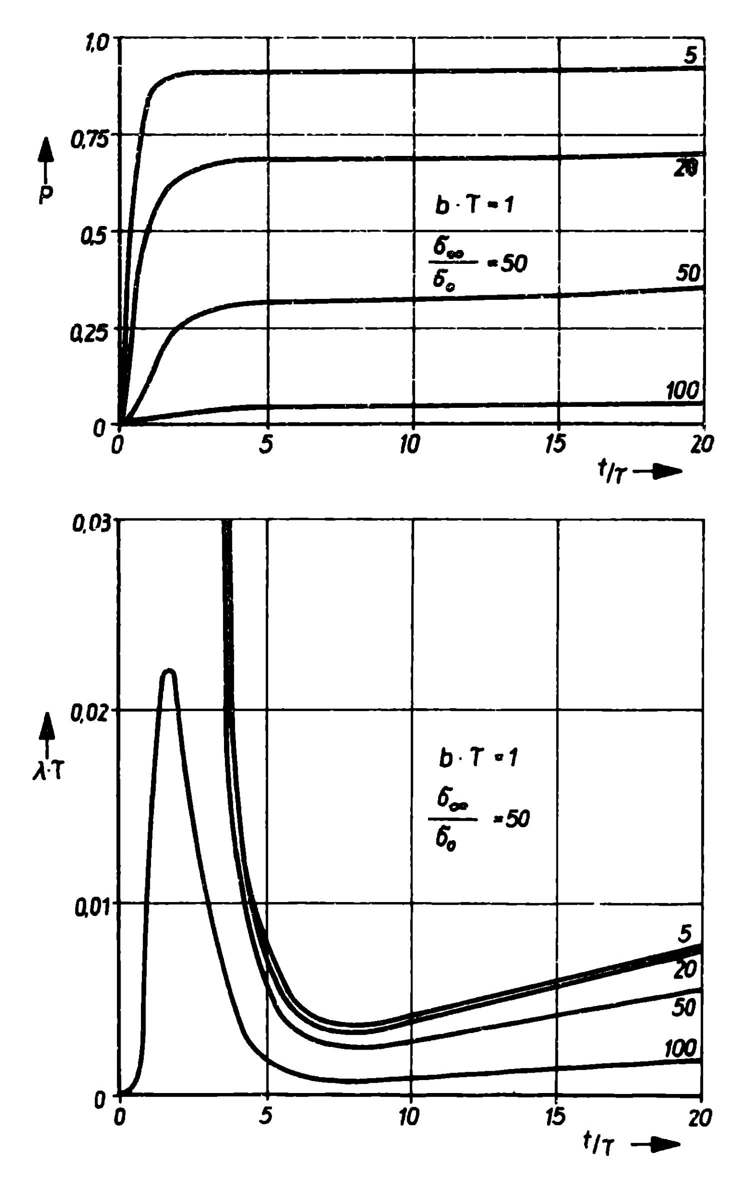
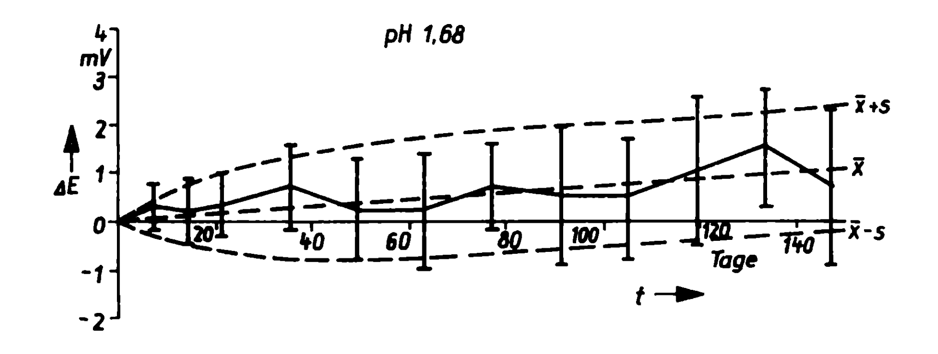
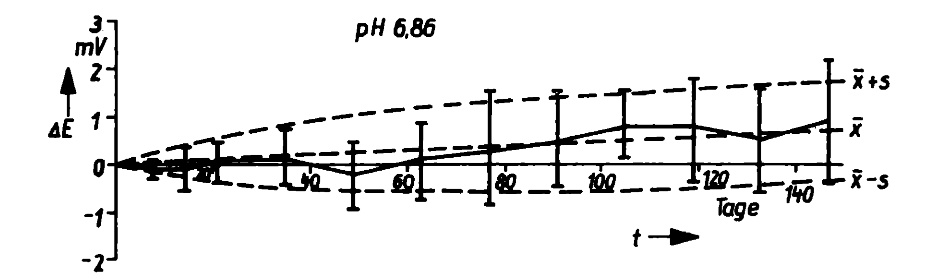


Abb. 2: Ausfallwahrscheinlichkeit und Ausfallrate bei Drift von Erwartungswert und Streuung mit h/σ_0 als Parameter.





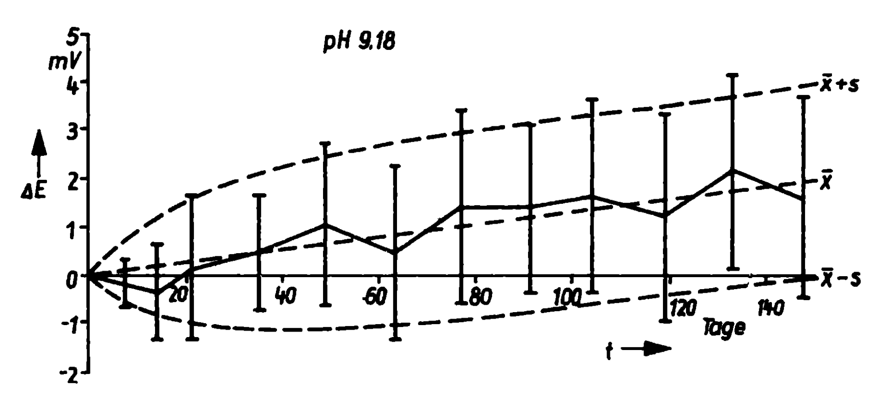


Abb. 3: Drift der Spannungen von Glaselektroden-Meßketten beim Dauereinsatz in verschiedenen Pufferlösungen bei T = 25 °C. Darstellung von Mittelwert und Standardabweichung für

——— experimentelle Werte

- - - Näherungsfunktionen nach den Gleichungen (1) und (2)

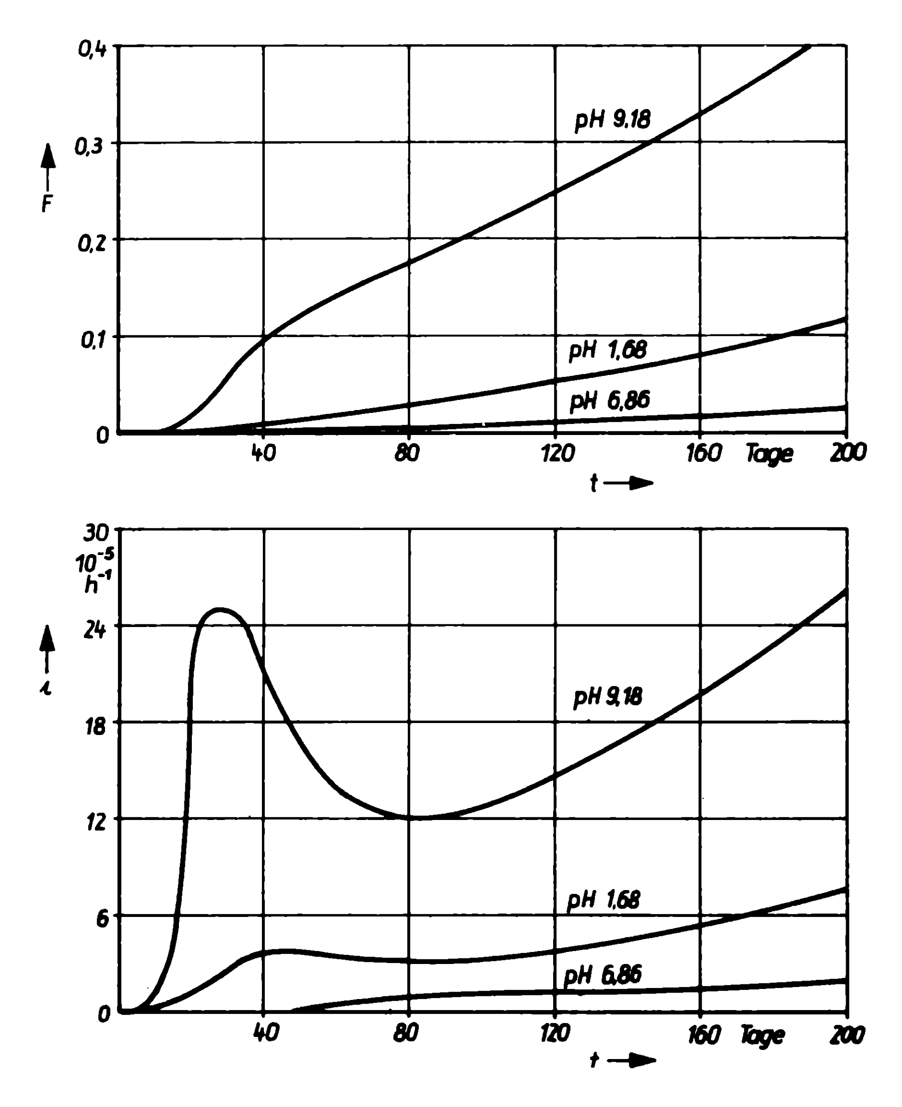


Abb. 4: Ausfallfunktion und Ausfallrate für Driftausfälle von Glaselektroden-Meßketten beim Einsatz in verschiedenen Pufferlösungen bei einer Temperatur von 25 °C und einer vorgegebenen Fehlergrenze von Δ pH = 0,05.

Wirkungsweise, Aufbau und Anwendung von CO_2-Sensoren

Von WOLFGANG SCHINDLER[1]

Abstract

The potentiometric carbon dioxide sensor belongs to the so-called membrane covered gas sensors.

On the basis of the carbonic acid dissociation equilibriums theoretical fundamentals and the mode of action of the sensor are explained. Special attention is paid to the terms 'sensor slope' and 'response time', as these parameters characterize the measuring behaviour of the sensor. First of all, the features of the construction of the CO_2-sensor, which is produced at the Meinsberg Research Institut, are described, after this the possibilities of calibration are dealt with. A method of calibration in aqueous solutions is proposed for the case that the generally used calibration gases are not available. This method is based on the production of clearly defined amounts of CO_2 by adding of bicarbonate solution into a submitted acid solution. Here it is useful to apply a special calibration vessel, which can also serve as measuring cell.

The measuring behaviour of the Meinsberg carbon dioxide sensor is described with the help of calibration curves; instructions for the user are given.

Der Nachweis und die quantitative Kontrolle des Kohlensäuregehaltes in wässrigen Lösungen und Gasgemischen ist in der Praxis von erheblicher Bedeutung. Als Beispiele seien hier vor allem die mikrobiologische Fermentationstechnik mit ihrem Spezialgebiet Gärungsgewerbe, die Getränkeindustrie, die Gewässerüberwachung und im medizinischen Bereich die Kontrolle des CO_2-Partialdruckes im Blut und in der Atemluft genannt.

Die Bestimmung einer Gaskomponente, die in einem wäßrigen Medium gelöst oder in einem Gasgemisch enthalten ist, mit den herkömmlichen chemisch-analytischen Verfahren ist meist aufwendig, und die Möglichkeiten einer kontinuierlichen Kontrolle des Gehaltes sind begrenzt. Die Entwicklung elektrochemischer Gassensoren bedeutet deshalb einen wesentlichen Fortschritt, weil diese Sensoren klein und handlich sind, einfach zu bedienen sind und ein analoges elektrisches, dem Gasgehalt proportionales Signal liefern, das direkt weiter verarbeitet werden kann / 1 /.

[1]) Dipl.-Chem. W. Schindler
Forschungsinstitut Meinsberg
DDR-7305 Waldheim, PSF 73

Die entscheidende Grundlage für die Entwicklung technisch verwertbarer Ausführungsformen derartiger Sensoren war die Idee, das elektrochemische System durch Zwischenschalten einer nur für die Gaskomponente durchlässigen Membran vom Meßmedium zu trennen / 2,3 /. Auf diese Weise wurde eine Vielzahl von Störungsmöglichkeiten ausgeschaltet und die Selektivität des Sensors wesentlich verbessert.

STOW und RANDALL / 4 / bauten den ersten membranbedeckten CO_2-Sensor und nutzten dabei die bekannte Tatsache, daß molekulares Kohlendioxid, das in Wasser eindiffundiert, teilweise mit Wasser reagiert

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

und dessen pH-Wert in definierter Weise verändert. Diese pH-Änderung kann mit einer H^+-ionensensitiven Elektrode, beispielsweise mit einer Glaselektrode, gemessen werden und bildet somit indirekt ein Maß für die Änderung des CO_2-Gehaltes der Probe.

SERVERINGHAUS und BRADLEY / 5 / stellten fest, daß die Empfindlichkeit eines potentiometrischen CO_2-Sensors wesentlich gesteigert werden kann, wenn man statt des destillierten Wassers eine verdünnte Lösung von Natriumcarbonat als Elektrolytfüllung verwendet. Einen stabilen Elektrolytfilm zwischen Glaselektrode und Kunststoffmembran erhielten sie durch Zwischenlegen von elektrolytgetränktem Distanzmaterial (Zellophan).

Den prinzipiellen Aufbau eines potentiometrischen CO_2-Sensors, wie er von den obengenannten Autoren angegeben wurde, zeigt Abb. 1. Funktionsweise und Konstruktionsprinzipien sind seitdem nahezu unverändert geblieben, wenn man von der sogenannten Air-Gap-Elektrode / 6 /, bei der anstelle der Kunststoffmembran ein Luftspalt als Diffusionsstrecke dient, absieht.

Anhand von Abb. 1 soll die Wirkungsweise des Sensors wie folgt beschrieben werden:

Aus der Probelösung, die $[CO_2]_{aq}$ an gelöstem Kohlendioxid enthält, diffundiert solange CO_2 durch die Kunststoffmembran in die Elektrolytschicht vor der Glaselektrode, bis die Partialdrucke in der Probe und im Innenelektrolyten gleich sind. Dabei werden im Innenelektrolyten folgende Gleichgewichte wirksam:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \qquad \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_{aq}} = K_H \qquad (1)$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \qquad \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]_{ges}} = K_1 \qquad (2)$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{--} \qquad \frac{[H^+][CO_3^{--}]}{[HCO_3^-]} = K_2 \qquad (3)$$

Meßgröße ist der sich in Abhängigkeit vom CO_2-Gehalt ändernde pH-Wert des Innenelektrolyten. Eine Beziehung zwischen der Wasserstoffionenkonzentration des Innenelektrolyten und seinem CO_2-Gehalt ergibt sich, wenn man in der Ionenbilanzgleichung

$$[H^+] + [Na^+] = [HCO_3^-] + 2\,[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

für $[HCO_3^-]$ und $[CO_3^{2-}]$ Ausdrücke einsetzt, die durch Kombination der Gleichungen (2) und (3) erhalten werden. Berücksichtigt man außerdem, daß $[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]}$ ist, dann ergibt sich:

$$[H^+] + [Na^+] = \frac{K_1[H_2CO_3]_{ges}}{[H^+]} + \frac{2\,K_1K_2[H_2CO_3]_{ges}}{[H^+]} + \frac{K_W}{[H^+]} \quad \text{bzw.}$$

$$0 = [H^+]^3 + [H^+]^2\,[Na^+] - K_1[H^+]\,[H_2CO_3]_{ges} - [H^+]K_W - 2K_1K_2[H_2CO_3]_{ges} \qquad (4)$$

Nach JENSEN und RECHNITZ / 7 / kann der erste und letzte Term dieser Gleichung vernachlässigt werden, wenn die Konzentration $[H_2CO_3]_{ges}$ in einem solchen Bereich liegt, daß die Bedingung

$$200\,[Na^+]\,\frac{K_1}{K_2} < [H_2CO_3]_{ges} < 0{,}01\,\frac{[Na^+]^2}{K_1}$$

erfüllt ist.

Dann gilt für $[H^+]$, wenn man noch berücksichtigt, daß auch $K_W \ll K_1\,[H_2CO_3]_{ges}$ ist:

$$[H^+] = \frac{K_1\,[H_2CO_3]_{ges}}{[Na^+]} \qquad (5)$$

Setzt man diesen Ausdruck für die Wasserstoffionenkonzentration in die Nernstsche Gleichung

$$E = E' + \frac{RT}{F}\,\ln\,[H^+]$$

ein, dann erhält man die CO_2-abhängige Ausgangsspannung eines potentiometrischen CO_2-Sensors:

$$E = E' + \frac{RT}{F} \ln \frac{K_1}{[Na^+]} + \frac{RT}{F} \ln [H_2CO_3]_{ges} \; . \qquad (6)$$

E' = Funktion der Ableitelektrode und der zugehörigen Ionenkonzentration

Beim Logarithmieren von Gleichung (5) und unter Berücksichtigung von $-\log [H^+] = pH$ sowie $\log [Na^+] = \log [HCO_3^-]$ erhält man die Henderson-Hasselbalch -Gleichung

$$pH = \log [Na^+] - \log K_1 - \log [H_2CO_3]_{ges} . \qquad (7)$$

Da $-\log K_1 = pK_1$ ist und die $NaHCO_3$-Konzentration im Innenelektrolyten unter der obengenannten Voraussetzung konstant gesetzt werden kann, ergibt sich für 2 unterschiedliche CO_2-Konzentrationen in der Elektrolytschicht

$[H_2CO_3]'_{ges}$ - $[H_2CO_3]_{ges}$ die pH-Differenz ΔpH zu

$$\Delta pH = (-\log [H_2CO_3]'_{ges}) - (-\log [H_2CO_3]_{ges})$$
$$\Delta pH = \Delta \log [H_2CO_3]_{ges}$$

Das heißt, die theoretische Steilheit eines CO_2-Sensors ist

$$S = \frac{\Delta \; pH}{\Delta \log [H_2CO_3]_{ges}} = 1. \qquad (8)$$

Das Meßverhalten eines potentiometrischen CO_2-Sensors wird nicht nur von seiner Steilheit S, sondern wesentlich auch von seiner Ansprechzeit T bestimmt.

Taucht man einen solchen Sensor bei konstanter Temperatur in Lösungen unterschiedlichen CO_2-Gehaltes, so findet man besonders bei CO_2-Konzentrationen < 20 mg/l eine zunehmende Konzentrationsabhängigkeit des T-Wertes. Untersuchungen von LUNN und MAPLESON / 8 / zeigten, daß sich die Zeitkonstante T' eines CO_2-Sensors in einem weiten Partialdruckbereich (von 133 kPa bis 6,7 kPa) kaum verändert, von 6,7 bis 1,33 kPa gering, unterhalb von 1,33 kPa aber stark ansteigt.

Tieferen Einblick in die Zusammenhänge zwischen der Ansprechzeit T des

Sensors einerseits und der CO_2-Konzentration in der Probe, dem Membranmaterial und der Elektrolytschichtdicke andererseits gewährt ein Modell, das von ROSS und Mitarbeitern / 9 / auf den CO_2-Sensor angewendet wurde. Die von ihm angegebene Beziehung für die Ansprechzeit des Sensors

$$T = \frac{l \cdot m}{D \cdot k} \left[1 + \frac{dC_B}{dC} \right] \ln \frac{C}{\mathcal{E} \cdot C_2} \qquad (9)$$

erklärt auch die eigenartige Tatsache, daß die Ansprechzeit eines potentiometrischen CO_2-Sensors von der Richtung der Konzentrationsänderung abhängig ist.

JENSEN und RECHNITZ / 6 / wiesen nach, daß Gleichung (9) die Verhältnisse bei hohen CO_2-Konzentrationsniveaus gut wiedergibt. Unterhalb von 2 mMol/l machen sich aber in zunehmendem Maße Einflüsse bemerkbar, die in dem angewendeten Modell nicht berücksichtigt sind.

Abb. 2 zeigt den konstruktiven Aufbau eines potentiometrischen CO_2-Sensors, der im Forschungsinstitut Meinsberg entwickelt wurde und folgende Merkmale aufweist:

1. Der Sensorkörper ist aus Edelstahl gefertigt und für unbegrenzte Haltbarkeit ausgelegt.
2. Die pH-Einstabmeßkette ist als in sich geschlossenes Bauteil ausgeführt und nach Unbrauchbarwerden austauschbar.
3. Die Membranspannung kann durch axiales Verschieben der pH-Meßkette mit einer Justiermutter eingestellt werden.
4. Der Sensor ist vielseitig verwendbar. Er kann im Labor und aufgrund seiner wasserdichten Ausführung im Feldbetrieb eingesetzt werden. Die robuste Edelstahlausführung macht den Sensor aber auch geeignet zum Einbau in technische Apparaturen.

Im Sensorschaft I ist die Glaselektroden-Einstabmeßkette II, die mit einer wasserdichten Metallkappe II/1 und mit 2 m Anschlußkabel versehen ist, untergebracht. Sie wird durch den O-Ring I/1 und die Überwurfmutter I/2 gehalten. Die Überwurfmutter I/2 dient außerdem zum Regeln der Membranspannung durch axiales Verschieben der Einstabmeßkette II und kann durch die Kontermutter I/3 arretiert werden. Das untere Ende der pH-Meßkette II mit Glaselektrode und Tonstiftdiaphragma ragt in den abschraubaren Elektrolytbecher III, der den Innenelektrolyten

(0,01 m $NaHCO_3$ + 0,1 m KCl) enthält und dessen untere Stirnfläche mit der Kunststoffmembran III/1 bespannt ist, die von dem Polyäthylen-Spannring III/2 und von der Überwurfmutter III/3 gehalten wird. Die Überwurfmutter III/3 ist mit Nasen versehen, um beim Aufsetzen des Sensors die Zerstörung der Glaselektrode zu vermeiden. Als Distanzmaterial III/4 zur Gewährleistung eines definierten, stabilen Elektrolytfilms zwischen Glaselektrode und Kunststoffolie dient Nylongaze (0,2 mm dick, 16 Maschen/mm^2). Die Diffusionsfolie besteht aus Teflon von 12 μm Dicke.

Die Kalibrierung eines potentiometrischen CO_2-Sensors erfolgt im allgemeinen mit Eichgasgemischen von bekanntem CO_2-Gehalt, die man sich entweder mit einer Gasmischpumpe selbst herstellt oder fertig in Stahlflaschen bezieht. Um definierte Verhältnisse zu bekommen, ist es in jedem Falle nötig, das Gasgemisch vor dem Einleiten in die Kalibrierzelle bei der zu erwartenden Meßtemperatur mit Wasserdampf zu sättigen.

Da der CO_2-Partialdruck p_{CO_2} mit dem CO_2-Gehalt $[CO_2]_{aq}$ einer wässrigen Lösung im Gleichgewichtszustand über das Henrysche Gesetz verbunden ist,

$$[CO_2]_{aq} = \alpha \cdot p_{CO_2}$$

kann die Kalibrierung wahlweise auch in wäßriger CO_2-Lösung erfolgen. Beispielsweise wird bei Meßtemperatur mit CO_2 gesättigtes Wasser, dessen Gehalt nach dem Henryschen Gesetz bekannt ist, in definiertem Verhältnis mit CO_2-freiem Wasser gemischt und in die Meßzelle eingeleitet.

Um den apparativen Aufwand bei der Kalibrierung zu verringern und vom Vorhandensein von Eichgasen bzw. CO_2 in Stahlflaschen unabhängig zu sein, wird zur Kalibrierung des Meinsberger CO_2-Sensors eine Verfahrensweise vorgeschlagen, die sich an ein von SCARANO und CALCAGNO / 10 / angegebenes Prinzip anlehnt:

Gibt man in einem völlig geschlossenen Gefäß von bekanntem Volumen zu einer Vorlage von verdünnter Säure eine abgemessene Menge von Carbonat- oder Bicarbonat-Maßlösung, dann ist die in wäßriger Lösung vorliegende Konzentration von gelöstem CO_2 genau bekannt, wenn man gewährleistet, daß kein Gasaustausch mit der Umgebung erfolgt und der pH-Wert der Lösung unter 4 bleibt. Bei pH = 4 liegt praktisch nur physikalisch ge-

löstes CO_2 vor, weil das Dissoziationsgleichgewicht

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$$

ganz nach links verschoben ist.

Die Konzentration der zugegebenen Lösung und die Abstufung der Zugabemenge sind in weiten Grenzen variabel, so daß man auf einfache Weise jeden gewünschten CO_2-Gehalt zwischen nahezu Null und der Sättigungskonzentration in Wasser einstellen kann. Voraussetzung ist jedoch, daß man eine Kalibrierzelle verwendet, deren Konstruktion Abb. 3 entspricht.

Der Sensor A ist mit der Gummimanschette B im Kalibriergefäß befestigt und letzteres mit beispielsweise 0,05 m Oxalsäurelösung gefüllt, die durch Kochen und anschließendes Abkühlen unter Verschließen mit einem Natronkalkröhrchen CO_2-frei gemacht wurde. Dadurch, daß das Zulaufrohr C fast auf den Gefäßboden reicht, ist gewährleistet, daß bei stehendem Magnetrührer G die zugegebene Carbonat- oder Bicarbonatlösung zunächst im unteren Teil des Gefäßes verbleibt und durch den Überlauf C' nur Lösung verdrängt wird, deren CO_2-Gehalt $[CO_2]_{n-1}$ dem Wert vor Beginn der Zugabe entspricht. Die nach dem Einschalten des Magnetrührers sich einstellende CO_2-Konzentration $[CO_2]_n$ errechnet man wie folgt:

$$[CO_2]_n = \frac{[CO_2]_{n-1}(V_K - V_n) + c \cdot V_n}{V_K}$$

Die EMK der pH-Meßkette stellt sich auf das CO_2-Konzentrationsniveau ein und erreicht nach Ablauf der Ansprechzeit T einen konstanten Wert, der registriert wird. Als Meßgerät eignet sich jedes handelsübliche pH-Meter mit mV-Skale und einer Meßgenauigkeit von mindestens ± 0,25 mV. Bewährt hat sich die Kombination der pH-Meßgeräte MV 85 und MV 88 vom VEB Präcitronic Dresden mit dem Kompensationsbandschreiber Typ MKE vom VEB Meßgerätewerk "Erich Weinert", Magdeburg, weil damit bei entsprechender Auflösung eine Registrierung in 100 mV - Intervallen möglich ist.

Der einer bestimmten CO_2-Konzentration in der Meßlösung entsprechende mV-Wert ändert sich mit der Temperatur. Diese Temperaturabhängigkeit des EMK-Wertes nimmt mit steigender CO_2-Konzentration in der Probe zu und kann, bedingt durch den logarithmischen Zusammenhang zwischen EMK und CO_2-Konzentration, oberhalb von etwa 50 mg CO_2/l zu erheblichen Meßfehlern führen. Bei höheren CO_2-Gehalten ist deshalb auf die Über-

einstimmung von Kalibrier- und Meßtemperatur zu achten. Zu diesem Zweck kann das Kalibriergefäß mit den Stutzen F und F` (Abb. 3) an einen Thermostaten angeschlossen werden.

In den Abb. 4 und 5 sind typische Kalibrierdiagramme für den Bereich niederer bzw. hoher CO_2-Gehalte in der Kalibrierlösung wiedergegeben. Die Tabellen 1 und 2 enthalten die zugehörigen Auswertungen; die gemessenen EMK-Werte sind in Abb. 6 über dem Logarithmus der CO_2-Konzentration aufgetragen.

Aus den Angaben ist ersichtlich, daß die Steilheit $S = \frac{\Delta \ pH}{\Delta \ \log [CO_2]}$ des Meinsberger Sensors oberhalb einer CO_2-Konzentration von 10 mg/l praktisch konstant ist und der Sensor somit lineares Verhalten zeigt. Unterhalb von 10 mg/l CO_2 weicht die Steilheitskurve vom linearen Verlauf ab und wird zunehmend flacher. Jedoch ist auch in diesem Bereich eine Messung ohne weiteres möglich, wenn man die sonst übliche 2-Punkte-Kalibrierung durch eine Kalibrierkurve ersetzt. Es muß allerdings in Kauf genommen werden, daß die Einstellzeit T des Sensors im Konzentrationsbereich < 10 mg CO_2/l stark ansteigt.

Eine wesentliche Vereinfachung des Kalibriervorganges sowie eine direkte Anzeige des CO_2-Gehaltes in Konzentrationseinheiten bei der nachfolgenden Messung konnte durch Kombination des pH-Verstärkers mit dem Rechner PC 880 des VEB Polytechnik Karl-Marx-Stadt / 11 / erzielt werden. Die Verbindung beider Einheiten erfolgt über einen Analog-Digital-Umsetzer mit dem Schaltkreis C 520. Das digitale Signal des Rechners wird über einen Digital-Analog-Umsetzer mit Operationsverstärker, der mit einem Widerstandsnetzwerk beschaltet ist, auf einen Schreiber übertragen, der eine der CO_2-Konzentration proportionale Spannung anzeigt.

Im Kalibriergefäß (Abb. 3) werden 2 CO_2-Konzentrationen c_{CO_2I} und c_{CO_2II} eingestellt, die den Bereich, in dem gemessen werden soll, einschließen. Ihre Werte Cal. 1 und Cal. 2 werden über die Tastatur eingegeben. Der Rechner übernimmt die zugehörigen Spannungswerte E_{CO_2I} und E_{CO_2II}, wenn deren Änderung $\leqq \pm$ 0,1 mV pro 3 min ist und errechnet die Steilheit nach der Beziehung

$$U_T = \frac{E_{CO_2I} - E_{CO_2II}}{\ln \left(\frac{c_{CO_2II}}{c_{CO_2I}} \right)} \qquad S = \ln 10 \frac{U_T}{V}$$

Die der unbekannten CO_2-Konzentration C_x in der Probe zuzuordnende Meßspannung E_x dient in Verbindung mit dem Wert für U_T zur Errechnung des Wertes von C_x

$$C_x = C_{CO_2I} \exp \frac{E_x - E_{CO_2I}}{U_T}$$

Der Wert von C_x wird am Rechner digital angezeigt bzw. als Spannungssignal analog auf den Schreiber übertragen. Es ist jedoch auch hier zu beachten, daß Kalibrier- und Meßtemperatur übereinstimmen müssen.

Von den in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Einstellzeiten ist der T_{90}-Wert am aussagekräftigsten. Von den hohen Konzentrationen beginnend bleibt dieser Wert bis auf etwa 40 mg CO_2/l herunter nahezu konstant, steigt dann langsam und ab 15 - 10 mg CO_2/l stark an.

Da aber gerade dieser Bereich meßtechnisch noch interessant ist, beispielsweise in der Wasserwirtschaft, wäre eine Verkürzung der Ansprechzeiten erwünscht. Von den beiden Möglichkeiten, das zu erreichen, Einsatz gleichen Folienmaterials bei geringer Dicke bzw. gleiche Foliendicke und Verwendung eines Materials mit höherem Permeationskoeffizienten scheidet die erste Variante aus, weil die Verwendung von PTFE-Folie der Dicke $< 12\ \mu m$ eine zu große mechanische Empfindlichkeit des Sensors zur Folge hat. Wie ein Vergleich der T_{90}-Werte für 3 verschiedene Foliensorten (Abb. 7) zeigt, wird durch Verwendung von Silikonkautschukfolie zwar eine wesentliche Verkürzung der Ansprechzeit erreicht, Silikonkautschuk besitzt aber den Nachteil einer relativ hohen Wasserdampfdurchlässigkeit. Dadurch kommt es beim Aufbewahren der Elektrode in Luft zu störender Gasblasenbildung im Elektrolytfilm zwischen Folie und Glasmembran. Aus diesem Grunde wurde PTFE-Folie von 12 μm Dicke als Folienmaterial für den Meinsberger CO_2-Sensor beibehalten.

Tabelle 1

Temperatur: 25 °C; V_K = 239,2 ml

Vorlage: 0,05 m $NaHSO_4$
Zugabe : $NaHCO_3$ (c = 0,05 M/l)

n	V_n ml	CO_2 mg/l	log CO_2	E mV	ΔE mV	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta \log CO_2}$	T_{90} min	T_{99} min
0	0	0	-	- 247,0	-	-	-	-	-
1	0,3	2,67	0,441	- 227,8	19,2	0,325	-	11,75	21,50
2	0,3	5,52	0,742	- 212,7	15,1	0,255	0,847	6,00	12,00
3	0,4	9,19	0,963	- 201,3	11,4	0,193	0,873	5,00	14,00
4	1,0	18,35	1,264	- 183,7	17,6	0,297	0,987	3,00	5,75
5	2,0	36,60	1,563	- 165,7	18,0	0,304	1,017	2,25	4,75
6	4,0	72,80	1,862	- 147,8	17,9	0,302	1,010	2,00	5,50
7	7,0	135,00	2,130	- 131,7	16,1	0,272	1,015	2,00	6,00

Tabelle 2

Temperatur: 25 °C; V_K = 239,2 ml

Vorlage: 0,1 m $NaHSO_4$
Zugabe : $NaHCO_3$ (c = 0,2 M/l)

n	V_n ml	CO_2 mg/l	log CO_2	E mV	ΔE mV	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta \log CO_2}$	T_{90}	T_{99}
0	0	0	-	- 248,3	-	-	-	-	-
1	0,3	11,05	1,043	- 201,6	46,7	0,789	-	7,50	22,00
2	0,7	36,80	1,565	- 169,7	31,9	0,539	1,033	2,50	8,50
3	1,0	73,40	1,866	- 151,0	18,7	0,316	1,050	2,00	7,00
4	2,0	146,40	2,166	- 132,5	18,5	0,313	1,042	1,75	6,50
5	3,0	255,00	2,406	- 117,2	15,3	0,259	1,078	2,00	5,50
6	5,0	433,60	2,637	- 102,5	14,7	0,248	1,076	2,00	6,00
7	8,0	713,50	2,853	- 89,9	12,6	0,213	1,033	1,50	3,50
8	10,0	1052,00	3,022	- 79,8	10,1	0,170	1,010	2,00	5,00

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung
K_H	Gleichgewichtskonstante der Kohlensäurebildung aus CO_2 und H_2O
K_1	Dissoziationskonstante der Kohlensäure, 1. Stufe
K_2	Dissoziationskonstante der Kohlensäure, 2. Stufe
K_W	Ionenprodukt des Wassers
$[CO_2]_{aq}$	Konzentration an gelöstem CO_2
$[H_2CO_3]_{ges}$	Gesamtkonzentration H_2CO_3 (nichtdiss.) + CO_2 (physikalisch gelöst)
$[Na^+]$	Na^+-Konzentration = Konzentration an $NaHCO_3$ in der Elektrolytfüllung des Sensors
E	EMK der Glaselektroden-Meßkette
S	Sensorsteilheit
T	Ansprechzeit des Sensors
l	Dicke des Elektrolytfilms
m	Dicke der Kunststoffolie
D	Diffusionskoeffizient für CO_2 im Folienmaterial
k	Verteilungskoeffizient für CO_2 zwischen wäßriger Phase und Folienmaterial
c	H_2CO_3-Konzentration im Elektrolytfilm
Δc	Differenz zwischen Anfangs- und Endkonzentration von H_2CO_3 im Elektrolytfilm
c_2	Endkonzentration an H_2CO_3 im Elektrolytfilm
c_B	Konzentration HCO_3^- + CO_3^{2-} im Elektrolytfilm
α	Löslichkeitskoeffizient für CO_2
p_{CO_2}	CO_2-Partialdruck im Gasgemisch
$[CO_2]_n$	Konzentration an gelöstem CO_2 nach der n-ten Zugabe von Carbonat- oder Bicarbonatlösung
$[CO_2]_{n-1}$	Konzentration an gelöstem CO_2 vor der n-ten Zugabe von Carbonat- oder Bicarbonatlösung
V_K	Volumen des Kalibriergefäßes bei eingebautem CO_2-Sensor
V_n	Volumen an Carbonat- oder Bicarbonatlösung, das bei der n-ten Zugabe zugesetzt wird
c	Konzentration der zugesetzten Carbonat- oder Bicarbonatlösung
$c_{CO_2 I}$	vorgegebene CO_2-Konzentration beim Kalibrierwert I
$c_{CO_2 II}$	vorgegebene CO_2-Konzentration beim Kalibrierwert II
$E_{CO_2 I}$	Meßspannung Kalibrierwert I
$E_{CO_2 I}$	Meßspannung Kalibrierwert II
c_x	unbekannte CO_2-Konzentration in der Analysenprobe

Literaturverzeichnis

1. Galster, H.: GIT-Fachz. Lab. 25 (1981) 32
2. Dawies, P. W. und Brink, F.: Rev. Sci. Instr. 13 (1942) 524
3. Clark, L. C., Jollan, F. und Gupta, V.: Science 111 (1950) 85
4. Stow, R. W., Baer, R. F. und Randall, B. F.: Arch. Phys. Med. 38 (1957) 646
5. Severinghaus, J. W. und Bradley, A. F.: J. Appl. Physiol. 13 (1958) 515
6. Růžička, J. und Hansen, E. H.: Anal. Chim. Acta 69 (1974) 129
7. Jensen, M. A. und Rechnitz, G.A.: Anal. Chem. 51 (1979) 1972
8. Lunn, J. N. und Mapleson, W. W.: Brit. J. Anaesth. 35 (1963) 666
9. Ross, J. W., Risemann, J. H. und Krueger, J. A.: Internationales Symposium on Selective Ion-Sensitive Elektrodes Herausgeber: Moody, G. J., Butterworth u. Co Ldt., London 1973, S. 473
10. Scarano, E. und Calcagno, G.: Anal. Chem. 47 (1975) 1055
11. Arnold, M. und Pilz, W.: radio, fernsehen, elektronik 31 (1982) 385

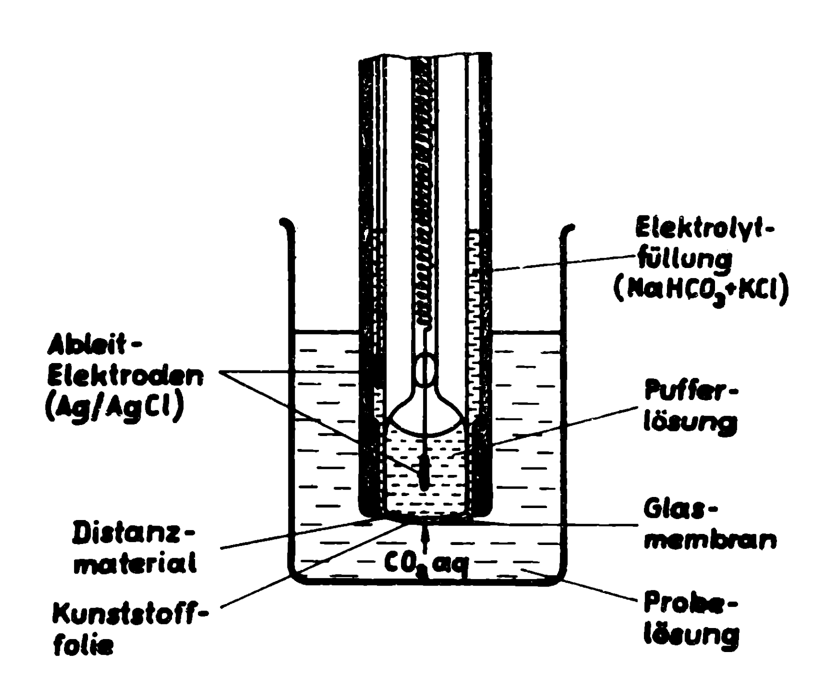


Abb. 1: Aufbau eines potentiometrischen CO_2-Sensors - schematisch

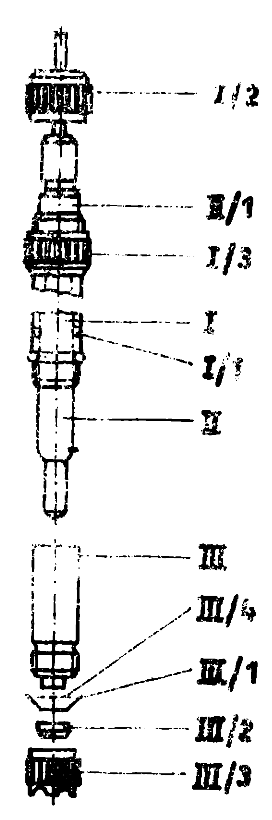


Abb. 2: Konstruktiver Aufbau des CO_2-Sensors $EMCO_2N$ vom Forschungsinstitut Meinsberg

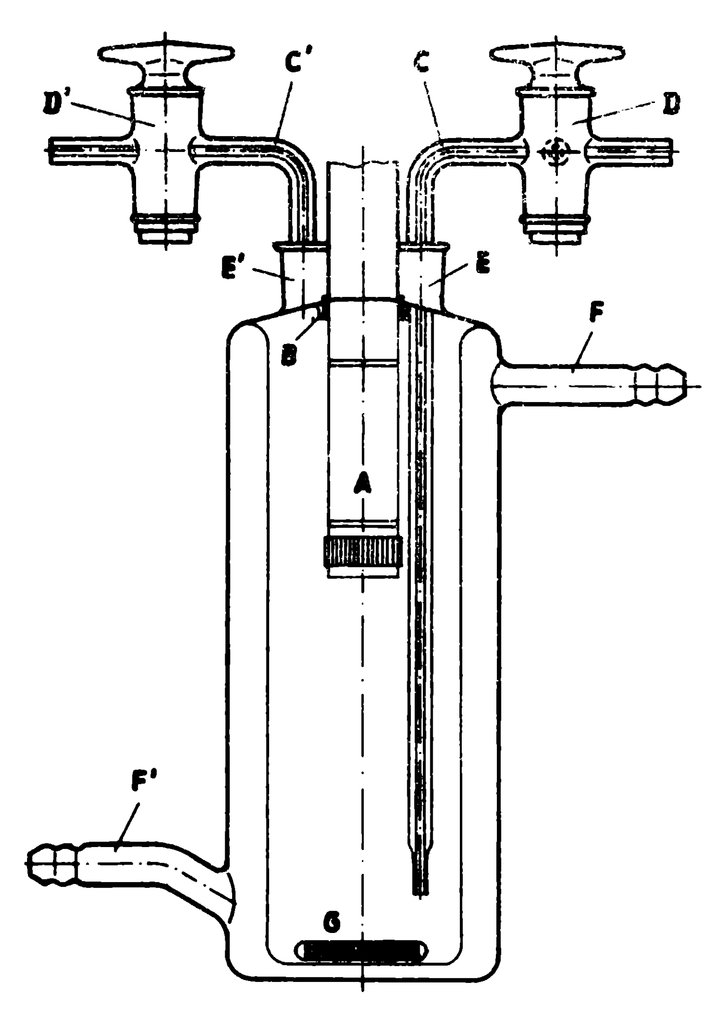


Abb. 3: Kalibriergefäß $KGCO_2$ mit eingebautem CO_2-Sensor $EMCO_2N$

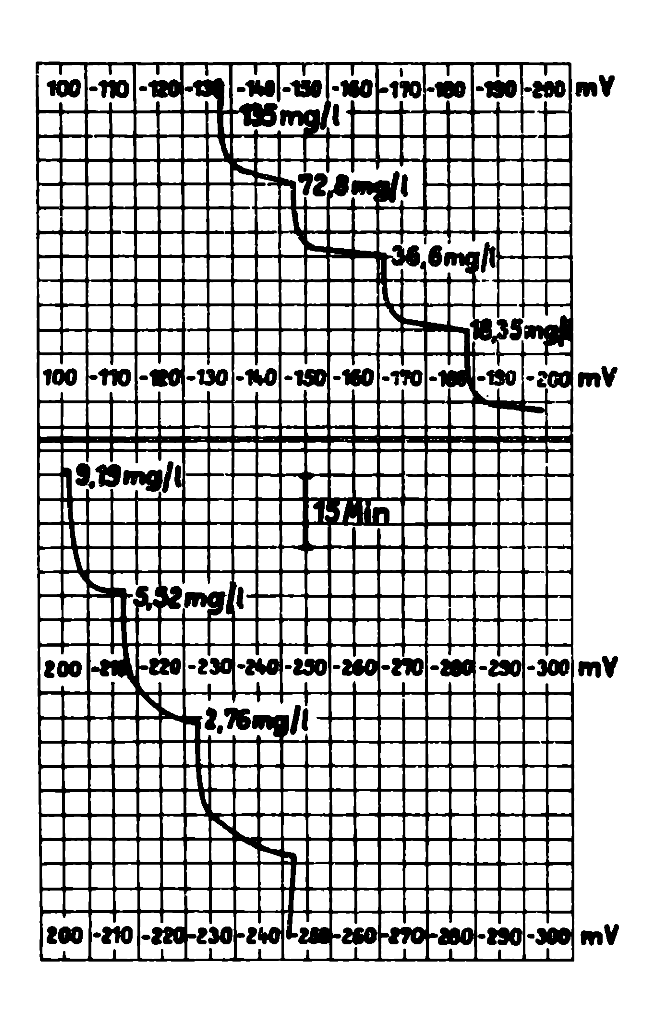


Abb. 4: Kalibrierdiagramm des CO_2-Sensors $EMNO_2N$ für den Konzentrationsbereich 3 - 135 mg CO_2/l.

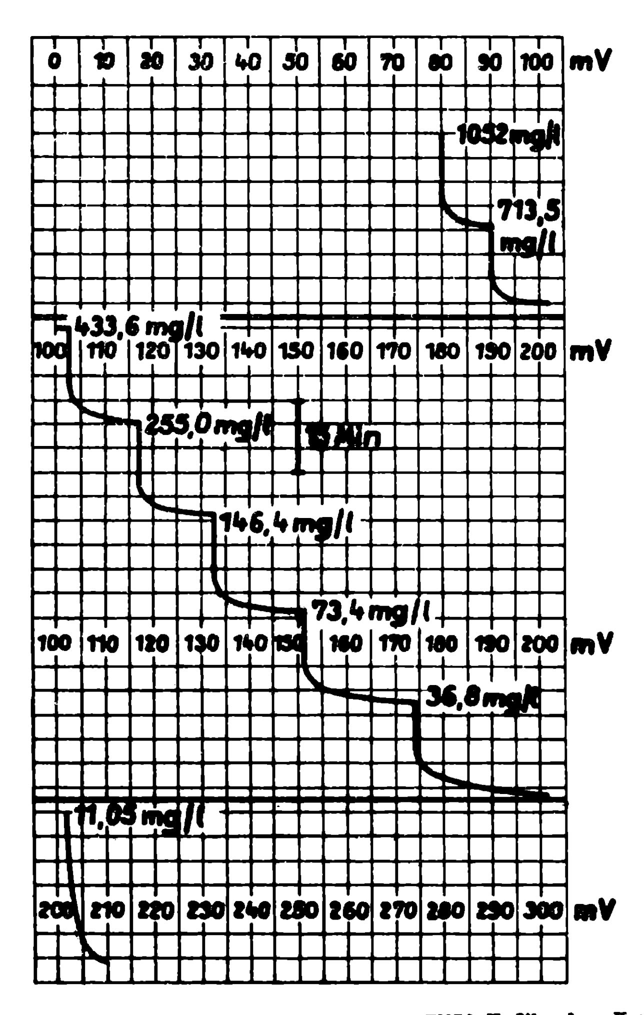


Abb. 5: Kalibrierdiagramm des CO_2-Sensors $EMCO_2N$ für den Konzentrationsbereich 11 - 1052 mg CO_2/l.

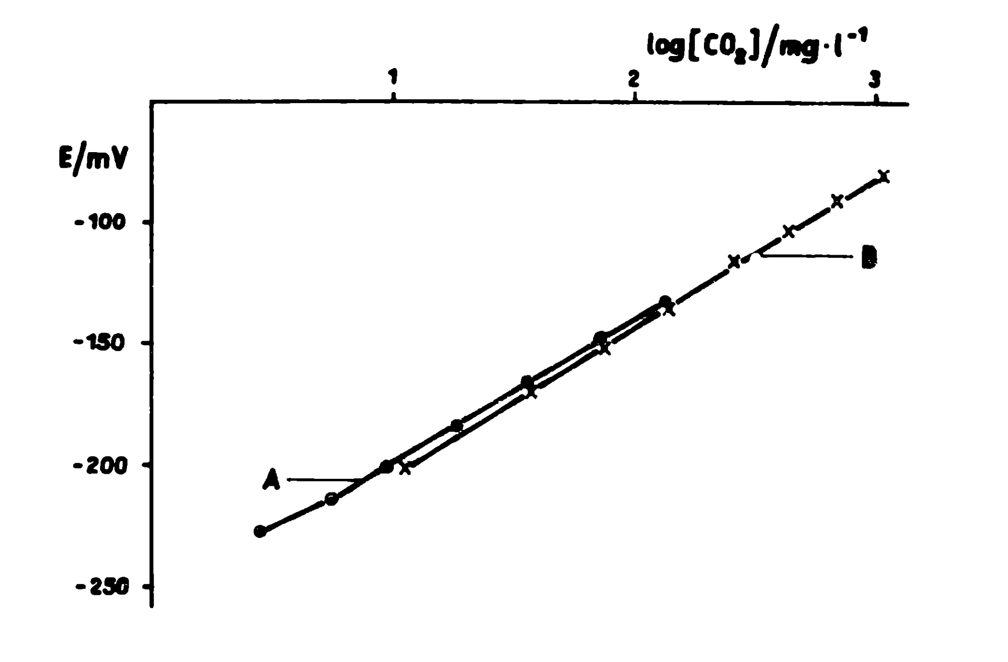


Abb. 6: Kalibrierkurven $\frac{E}{\log c_{CO_2}}$ für den Konzentrationsbereich 3 - 135 mg CO_2/l (Kurve A) und 11 - 1052 mg CO_2/l (Kurve B)

Beschreibung des Leitfähigkeitsmeßgerätes LF 4/SPT

Von B. HÖSCHLER und W. HIRSCH[1]

Abstract

In certain ranges the concentration of pure electrolytes can be determined by conductivity measurement. The paper describes a conductivity measuring instrument which is characterized by a high degree of measuring accuracy and long-time stability.

By using different measuring cells it is possible to measure the concentrations, for instance, of sodium hydroxide solution (0 - 6 %) and sulphuric acid (1 - 10 %) with the conductivity measuring instrument LF 4.

The measuring cells can be applicated at ambient temperatures up to 55 °C and at a maximum pressure of 1 MPa. The construction of the conductivity measuring instrument LF 4/SPT, particularly of the measuring cell, is described. The calibration curves of sodium hydroxide solution and sulphuric acid in the corresponding concentration range are demonstrated.

Das vom Forschungsinstitut Meinsberg entwickelte, mit hochwertigen Bauelementen ausgerüstete Leitfähigkeitsmeßgerät LF 4 ist für die Leitfähigkeitsmessung in vielen Zweigen der Volkswirtschaft geeignet, es besitzt eine hohe Meßgenauigkeit und Langzeitstabilität / 1 /.

Das Forschungsinstitut Meinsberg bietet den Kunden nachfolgende Varianten des Leitfähigkeitsmeßgerätes an:

LF 4/1	Einmeßstellengerät
LF 4/2	Zweimeßstellengerät
LF 4/3	Dreimeßstellengerät
LF 4/U	Einmeßstellengerät mit automatischer Meßbereichsumschaltung
LF 4/P	Einmeßstellengerät mit Meßbereichslupe
LF 4/D	Differenzmeßgerät
LF 4/T	Einmeßstellengerät für höhere Umgebungstemperaturen
LF 4/SPT	Konzentrationsmeßgerät

[1]) Dipl.-Ing. B. Höschler und Dipl.-Chemiker W. Hirsch
Forschungsinstitut Meinsberg,
DDR-7305 Waldheim, Postfach 73

Für Einsatzgebiete mit Umgebungstemperaturen von 0 - 55° C sind die beiden letzteren Geräte geeignet. Im folgenden Beitrag werden einige Ausführungen zu Aufbau und Wirkungsweise des Konzentrationsmeßgerätes LF 4/SPT gemacht.

Da die Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen der Salze, Säuren oder Laugen konzentrationsabhängig ist, kann in bestimmten Bereichen für reine Elektrolyte die Bestimmung der Konzentration mittels Leitfähigkeitsmessung erfolgen. Der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Konzentration ist in den Abbildungen 2 und 3 dargestellt.

Das Leitfähigkeitsmeßgerät paßt sich an viele Konzentrationsprobleme an. Entsprechend diesen Problemen können verschiedene Meßzellen eingesetzt werden. Die Meßzellen, die vom Forschungsinstitut Meinsberg angeboten werden, wurden besonders durch die Mitarbeiter THIEME und MITSCHKE entwickelt.

Das Meßgerät befindet sich in einem EGS-Aufbaugehäuse, das den Schutzgrad IP 54 besitzt. Unter dem Gerät ist ein Klemmkasten angebracht, der den Anschlüssen der Netz-, Ein- und Ausgangsleitungen dient. Die Bestückung des Leitfähigkeitsmeßgerätes erfolgt mit den Baugruppen Netzteil, Anzeigeteil, Leitfähigkeitsmeßverstärker und Meßbereichslupe.
Die Messung erfolgt mit Hilfe des Leitfähigkeitsmeßverstärkers. Das Meßprinzip beruht darauf, daß der spezifische Widerstand eines Elektrolyten zwischen zwei Elektroden durch Messen des Stromes bei konstanter Spannung bestimmt wird. Dieser Strom, der proportional der Leitfähigkeit ist, wird innerhalb der Meßschaltung (Abb. 1) in einen Spannungsabfall über einen dem Meßbereich entsprechenden Widerstand umgewandelt und verarbeitet.

Der Leitfähigkeitsmeßverstärker besitzt acht Meßbereiche (Tabelle 1), die entsprechend dem Konzentrationsbereich auf den Eichkurven für Schwefelsäure (Abbildung 2) und für Natronlauge (Abbildung 3) angegeben sind.

Tabelle 1

Schalter-stellung	$C = 1\ cm^{-1}$ Meßbereich in mS/cm	$C = 25\ cm^{-1}$	$C = 35\ cm^{-1}$
1	0 - 0,1	0 - 2,5	0 - 3,5
2	0 - 0,2	0 - 5	0 - 7
3	0 - 0,4	0 - 10	0 - 14
4	0 - 1	0 - 25	0 - 35
5	0 - 2	0 - 50	0 - 70
6	0 - 4	0 - 100	0 - 140
7	0 - 10	0 - 250	0 - 350
8	0 - 20	0 - 500	0 - 700

Bei der Entwicklung des Leitfähigkeitsmeßgerätes LF 4/SPT bestand die Aufgabe darin, eine Leitfähigkeitsmeßzelle einzusetzen, die unter folgenden Bedingungen betrieben werden kann:

- Umgebungstemperatur: $T_u = 0 - 55\ ^oC$
- Temperatur des Meßmediums: $T = 15 - 40\ ^oC$
- empfohlene Durchflußmenge: V = 20 - 60 l/h
- zulässiger Höchstdruck: p = 1 MPa
- maximaler Druckabfall: $p = 0,2 \cdot 10^5$ Pa bei 100 l/h

Die Leitfähigkeitsmeßzelle, die vom Forschungsinstitut Meinsberg entwickelt wurde und im folgenden beschrieben werden soll, erfüllt diese Anforderungen.

Die Besonderheit dieser Zelle besteht darin, daß es sich um eine druckfeste Rohrdurchflußzelle handelt. Aufgrund dieser Konstruktion können solche Vorteile erzielt werden, wie zum Beispiel einfacher Aufbau, hohe Ansprechgeschwindigkeiten bei relativ geringer Durchflußmenge und geringe Wartung.

In Abbildung 4 ist eine Durchflußmeßzelle dargestellt. Die besteht aus einen Polypropylenrohr mit je einer Ringelektrode in der Mitte und an den beiden Enden. Die Elektrodenringe sind in speziellen Formkörpern eingearbeitet. Die Polypropylenrohrzelle selbst ist in eine Edelstahlhülse eingebaut. Die beiden Bundrohransätze sind mit Schweißflanschen versehen. Einer der beiden Rohransätze wurde mit einer Druckmutter befestigt, an der sich eine Lacksicherung befindet.

Je nach der spezifischen Leitfähigkeit des zu messenden Mediums werden unterschiedliche Zellkonstanten C gewählt.
Die Zellkonstante C ergibt sich aus der Gleichung:

$$C = \frac{L}{Q} .$$

Darin bedeuten L die Länge des Elektrolytfadens und Q den Querschnitt des Rohres.

Die Variation der Zellkonstanten kann zum einen durch die Änderung des Abstandes der Ringelektroden und zum anderen durch eine Änderung des Innendurchmessers des Polypropylenrohres bei gleichbleibender Elektrodenoberfläche erfolgen. Es existieren folgende Meßzellen:

- AD 73 LP 25/21 für Natronlauge in einem Konzentrationsbereich von 0 - 6 % und
- AD 73 LP 35/22 für Schwefelsäure in einem Konzentrationsbereich von 1 - 10 %.

Als Elektrodenmaterial steht Platin zur Verfügung. In der Mitte der Leitfähigkeitsmeßzelle ist ein Thermistor angebracht. Diese Thermistoreinheit, die sich unmittelbar hinter dem Elektrodenring befindet, hat die Aufgabe, die Temperaturabhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit zu kompensieren.

Der Einbau der Leitfähigkeitsmeßzelle erfolgt senkrecht, wobei die Verschraubung der Edelstahlhülse und der Kabelanschluß nach unten zeigen. Das Meßmedium strömt von unten nach oben, wodurch das Auftreten von Gasblasen vermieden werden kann. Ein sich im Einlaufstutzen befindliches Sieb soll das Eindringen von Feststoffteilchen in die Meßzelle bzw. eine Verstopfung der Meßzelle vermeiden / 2 /. Die Leitfähigkeitsmeßzelle kann im Bypass oder mit freiem Auslauf betrieben werden.

Die Abbildungen 5 und 6 stellen diese Betriebsarten dar. Dieses Leitfähigkeitsmeßgerät ist ein elektrochemisches Meßgerät, daß der Industrie in verschiedenen Varianten zur Verfügung gestellt werden kann. Durch den Einsatz verschiedenartiger Meßzellen ist es möglich, eine gute Anpassung des Meßgerätes an unterschiedliche Meßprobleme in der Volkswirtschaft zu erreichen.

Das Leitfähigkeitsmeßgerät stellt ein Spitzenerzeugnis dar, das auf dem internationalen Markt anerkannt ist.

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
C	cm^{-1}	Zellkonstante
c	%	Konzentration des Mediums
L	cm	Länge des Elektrolytfadens
p	Pa	Druck
Δp	Pa	Druckabfall
Q	cm^2	Querschnitt des Rohres
T	°C	Temperatur des Mediums
T_u	°C	Umgebungstemperatur
V	l/h	Durchflußmenge

Literatur

1. Thieme, H.: "Das Leitfähigkeitsmeßgerät LF 4 - ein neues Betriebsmeßgerät zur Messung niedriger und mittlerer Leitfähigkeiten" Technische Information GRW 18 (1980) H 4, 234-235

2. Bedienungsanleitung "Leitfähigkeitsmeßgerät LF 4/SPT" Forschungsinstititut Meinsberg

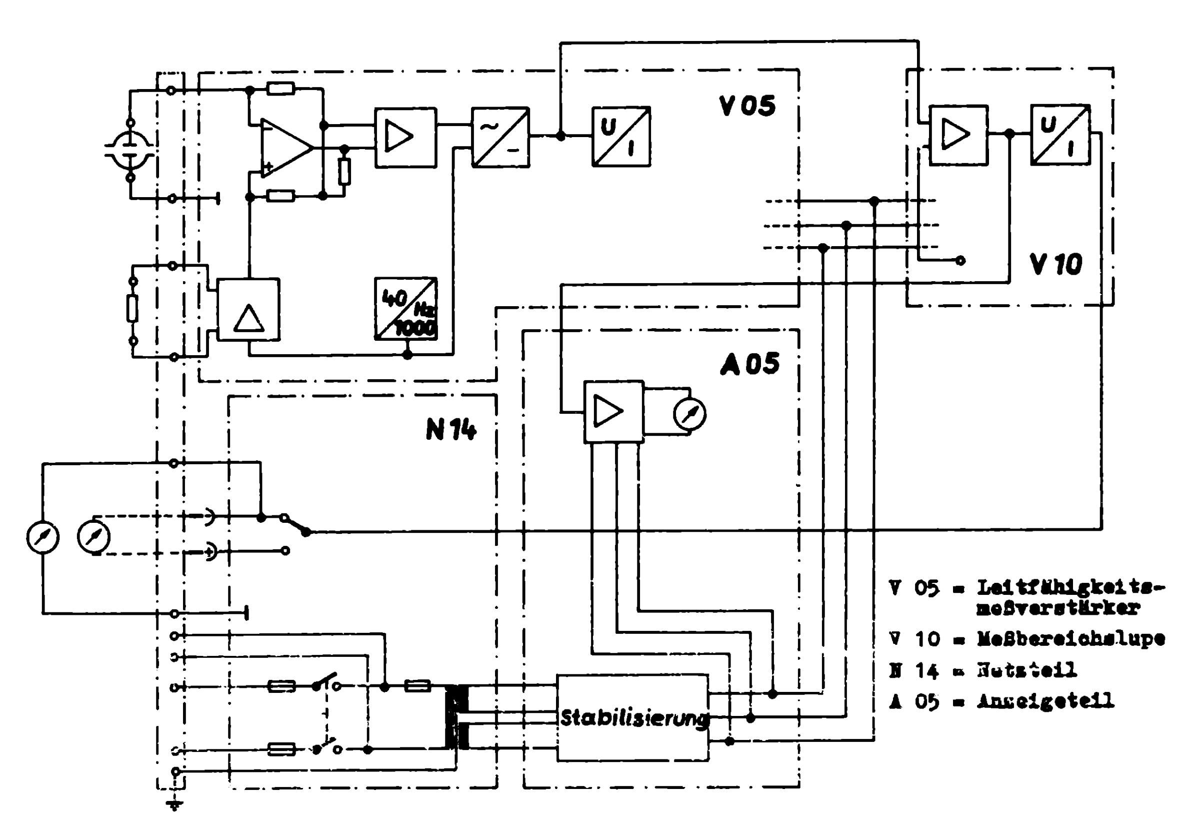
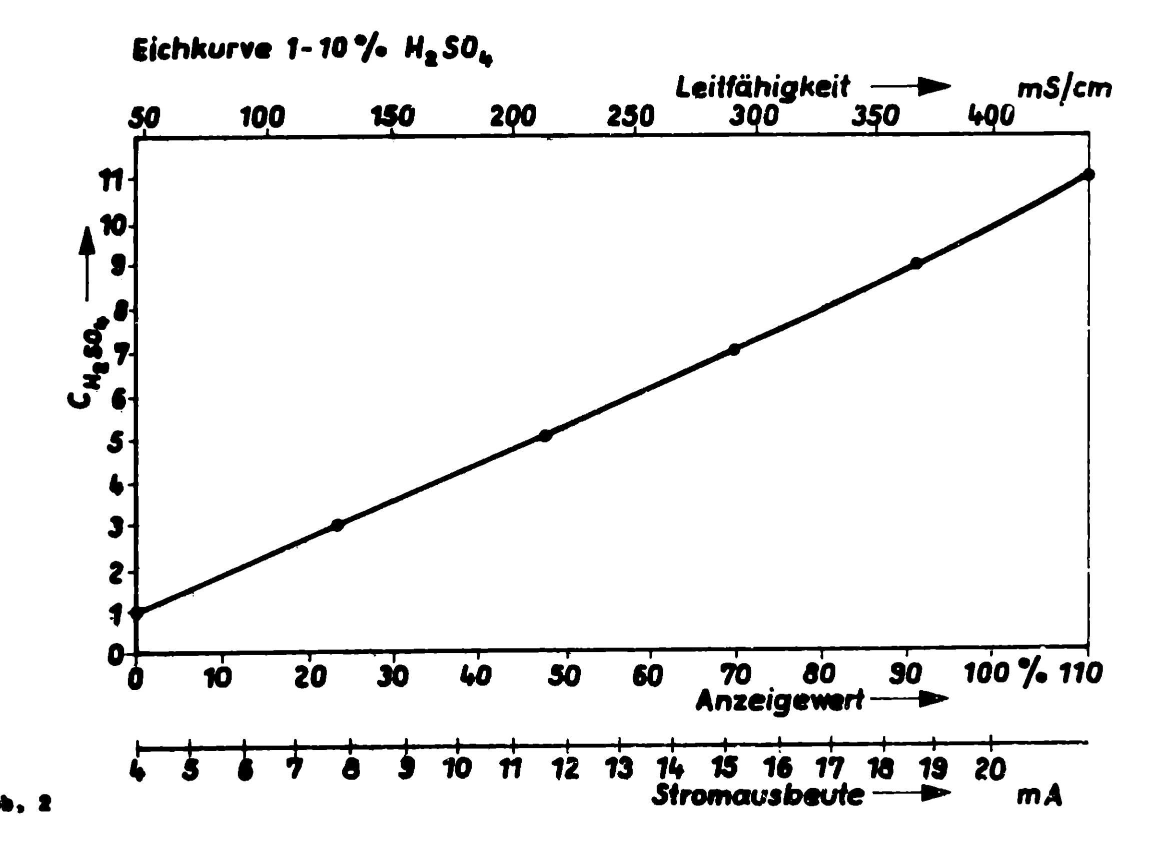
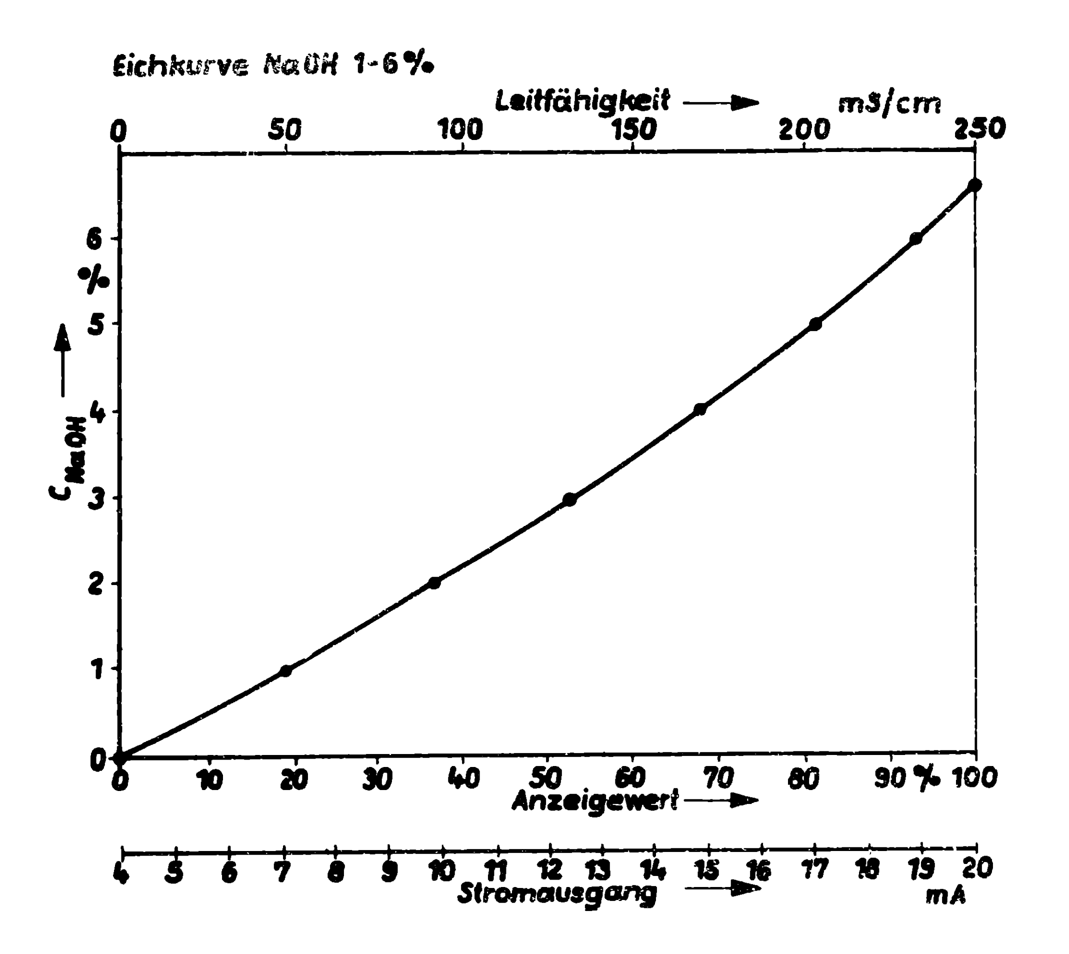


Abb. 1: Prinzipschaltbild des Leitfähigkeitsmeßgerätes LF 4/SPT



Eichkurve 1-10 % H_2SO_4
Leitfähigkeit → mS/cm
50 100 150 200 250 300 350 400
$c_{H_2SO_4}$ →
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 % 110
Anzeigewert →
4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20
Stromausbeute → mA

Abb. 2



Eichkurve NaOH 1-6 %
Leitfähigkeit mS/cm
0
50
100
150
200
250
6
5
4
3
2
1
0
%
c_{NaOH}
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90 %
100
Anzeigewert
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
Stromausgang
mA

Abb. 3

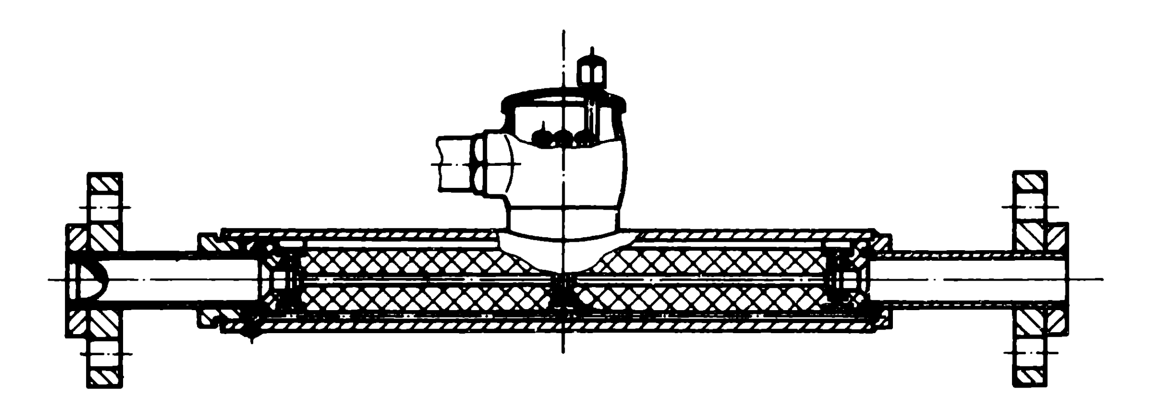


Abb. 4: Durchflußzelle

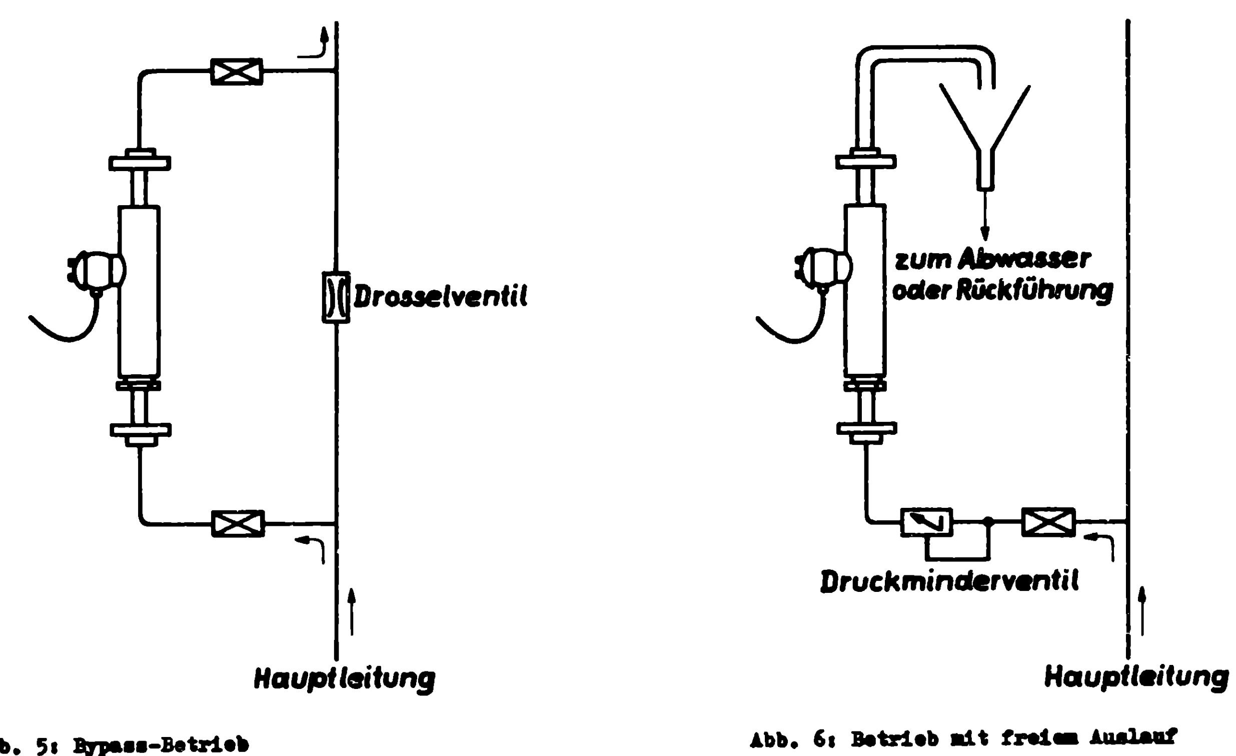


Abb. 5: Bypass-Betrieb

Abb. 6: Betrieb mit freiem Auslauf

Neue Industrie-Elektroden mit Festkabelanschluß und Labor-Elektroden mit Steckkopf zur pH-Messung

Von TREUBERT POCH[1]

Abstract

An arrangement for potentiometric pH determination always comprises a measuring or indicator electrode, that is sensitive to the hydrogen ion activity according to the Nernst equation, and a pH-independent reference electrode. In practice, the indicator and reference electrodes are often structurally combined to form a single unit, known as a combination electrode. This is shown schematically for a pH glass electrode chain and a combination glass electrode.

A new line of modern glass electrodes and reference electrodes for laboratory applications and industrial measuring and control technique are represented. The standard industrial electrodes are fitted with a sealed cap of polypropylene and a permanently fixed coaxial cable respectively a single core PVC covered cable. Separate laboratory glass electrodes are of the plug-in type. The plug of the detachable coaxial cable fits into the electrode BNC-socket, permitting change of electrodes easy and less costly.

Eine Meßkette zur elektrochemischen pH-Messung, auch galvanische Zelle genannt, besteht prinzipiell aus einer Meßelektrode und einer Bezugselektrode, die beide in eine Meßlösung eintauchen. Hierbei gibt die Meßelektrode (vorzugsweise Glaselektrode) eine Galvanispannung in Abhängigkeit vom pH-Wert der Meßlösung ab. Dagegen besitzt die Bezugselektrode eine weitgehend unveränderliche und vom Meßmedium unbeeinflußte elektrische Spannung, die als Bezugsspannung für die Messung benutzt wird.

Meßketten, bei denen Meß- und Bezugselektrode konstruktiv zu einem kompakten Elektrodenkörper vereinigt sind, nennt man kombinierte Elektroden oder Einstabmeßketten / 1 /. Somit können pH-Meßketten, entsprechend den Einbau- und Einsatzbedingungen, entweder aus zwei einzelnen Elektroden oder als Einstabmeßkette aufgebaut werden. Die Potentialableitung erfolgt bei der Glaselektrode über rauscharmes, abgeschirmtes Koaxialkabel mit hochwertiger Isolation.

---

[1]) Dr.rer.nat. Treubert Pooh
Forschungsinstitut Meinsberg,
DDR-7305 Waldheim, Postfach 73

Der Innenleiter (1) dieses Kabels ist von einem Dielektrikum (2), dem Außenleiter in Form eines Geflechtes (3) und einer Schutzhülle (4) umgeben. Der Elektrodenkopf (5) ist das Übergangsstück vom Elektrodenschaft (6) zum Kabel. Im Außenmantel der Glaselektrode befindet sich zum Schutze gegen störende elektrische Felder eine metallische Abschirmung (7), im Innenraum die innere Ableitelektrode (8) mit der Bezugslösung (9). An der Glasmembran (10) tritt die für die pH-Meßkette meßtechnisch entscheidende Zellenspannungsdifferenz auf. Bezugselektroden und Einstabmeßketten besitzen außer ihrem Bezugssystem (11) zusätzlich einen Nachfüllstutzen (12) für die Elektrolytlösung (13) und ein Diaphragma (14), welches die elektrolytische Verbindung zwischen Meßmedium und Elektrolyt herstellt, durch seine Struktur zwar durchlässig für beide Lösungen ist, einen Lösungsaustausch aber praktisch weitgehend unterbindet (s. Abb. 1).

Für die mannigfaltigen Anwendungen im Labor und in industriellen pH-Meß-, -Registrier- und -Regelanlagen haben sich zahlreiche Ausführungsformen von Elektroden herausgebildet, deren Abmessungen festgelegt sind / 2 /. Die wichtigsten Merkmale beziehen sich dabei hauptsächlich auf äußere Schaft- und Einbaumaße, Membrangläser und -formen, Bezugslösungen und -systeme, Diaphragmen sowie Elektrodenköpfe und -anschlüsse. Jedes Meßproblem erfordert eine sorgfältige Elektrodenauswahl / 3 /.

Alle von uns standardgemäß gelieferten Meß- und Bezugselektroden / 4 / besitzen mit Ausnahme der sterilisierbaren pH-Meßketten / 5 / am oberen Ende des Elektrodenschaftes als Abschluß eine mittels Epoxidharz aufgeklebte zweiteilige Kunststoffkappe, die zur Halterung und Zugentlastung des festangeschlossenen Kabels dient und außerdem die Elektrode gegen das Eindringen von Feuchtigkeit schützen soll. Der Elektrodenkopf (Größtmaß: Länge = 30 mm, Durchmesser = 20 mm nach TGL 11640) hat somit eine wichtige Aufgabe zu erfüllen und kann bei Undichtheit durch Feuchtigkeitszutritt, vor allem unter erschwerten Meßbedingungen - Wasserdampf, Spritz- und Kondenswasser, korrosive Gase-, Funktionsstörungen an der Elektroden und Isolationsminderung der Kabel verursachen.

Wir haben deshalb künftig bei den sogenannten Festkabelelektroden für den technischen Einsatz zur Erhöhung der Meßsicherheit und zur Ausschaltung von Störeinflüssen einen Kopf aus Polypropylen vorgesehen, der in eine aus dem gleichen Material bestehende angespritzte Kabeldurchführungstülle übergeht. Die Kabelanschlußstelle wird dabei fest verankert und nach außen gleichzeitig hermetisch abgedichtet (s.Abb.2).

Der Einsatz derartiger Einzelelektroden hat sich bereits in verschiedenen Industrie-pH-Gebern unserer Anlagen im rauhen Dauerbetrieb gut bewährt. Dabei wurden vorwiegend solche Meßplätze ausgewählt, wo sich durch Niederschlag von Feuchtigkeit am Elektrodenkopf oder gelegentlichen Überflutungen bisher immer wieder Meßschwierigkeiten einstellten und die Elektroden deshalb oft erneuert werden mußten. Die Aufwendungen für solche pH-Anlagen an Wartung und Reparaturkosten übersteigen dann das durchschnittliche Maß beträchtlich / 6 /.

Weiterhin konnten die neuen Festkabelelektroden mit angespritztem Elektrodenkopf auch unter robusten und zum Teil äußerst schwierigen Meßbedingungen über längere Zeit in pH-Meßstellen eines Kombinatsbetriebes der photochemischen Industrie mit gutem Erfolg eingesetzt werden, wo bisher durch Feuchtigkeitszutritt am Kopf der Elektrode wiederholt Fehlanzeigen aufgetreten waren. Es handelte sich dabei um pH-Messungen bei Temperaturen zwischen 8 und 60 °C in Abwässern, in Lösungen mit suspendierten Bestandteilen oder emulgierten organischen Komponenten, in aggressiven Medien und in faserhaltigen und schaumbildenden Flüssigkeiten bei großen Strömungsgeschwindigkeiten und hohen Feuchtigkeitsgehalten.

Auch unser Fertigungsprogramm an Labor-Elektroden haben wir durch Einführung einer neuentwickelten Steckkopfvariante erweitert. Bei Elektroden dieser Konstruktion wird eine HF-Steckdose mit Bajonettverschluß (TGL 200-3800) nach erfolgter Montage mittels Polypropylen an das obere Ende des Glasschaftes angespritzt. Eine hohe Funktionssicherheit dieser Elektroden wird durch den Einsatz korrosionsbeständiger Kontakte und hochohmiger Isolationswerkstoffe erreicht. Zum Anschluß der Elektroden mit Steckkopf an das verwendete Labor-pH-Meter wird nur noch für die Erstausstattung eine Stecker-Kabel-Kombination, bestehend aus HF-Stecker, Koaxialkabel und dem erforderlichen pH-Gerätestecker, benötigt.

Das heißt, beim Austausch einer Elektrode können Kabel und Stecker für die neue Elektrode wieder verwendet werden. Durch diese Steckkopfverbindung ergeben sich somit für den Anwender neben Erleichterungen bei der Handhabung vor allem ökonomische Vorteile und generell eine erhebliche Einsparung an hochwertigem Kabel.

Literatur

1. TGL 0-19260, pH-Messung- Allgemeine Begriffe, Dezember 1962
   TGL 0-19261, pH-Messung- Begriffe für elektrometrische Meßverfahren, Dezember 1962

2. TGL 11640, pH-Messung- Meßfertige Glaselektroden (Abmessungen, Kennzeichnung), Entwurf Juni 1983

3. Schwabe, K.: pH-Meßtechnik 4. Auflage, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden (1976)
   DIN-Normenheft 22: Richtlinien für die pH-Messung in industriellen Anlagen (1974)

4. Pooh, T. und Spiegel, K.: Zeitschrift des Forschungsinstitutes Meinsberg, Ausgabe 1972 13 - 26

5. Schindler, W.: Chem. Techn. 28 (1976) 223 - 228

6. Peters, O.: Chem.-Ing.-Techn. 32 (1960) 658 - 666

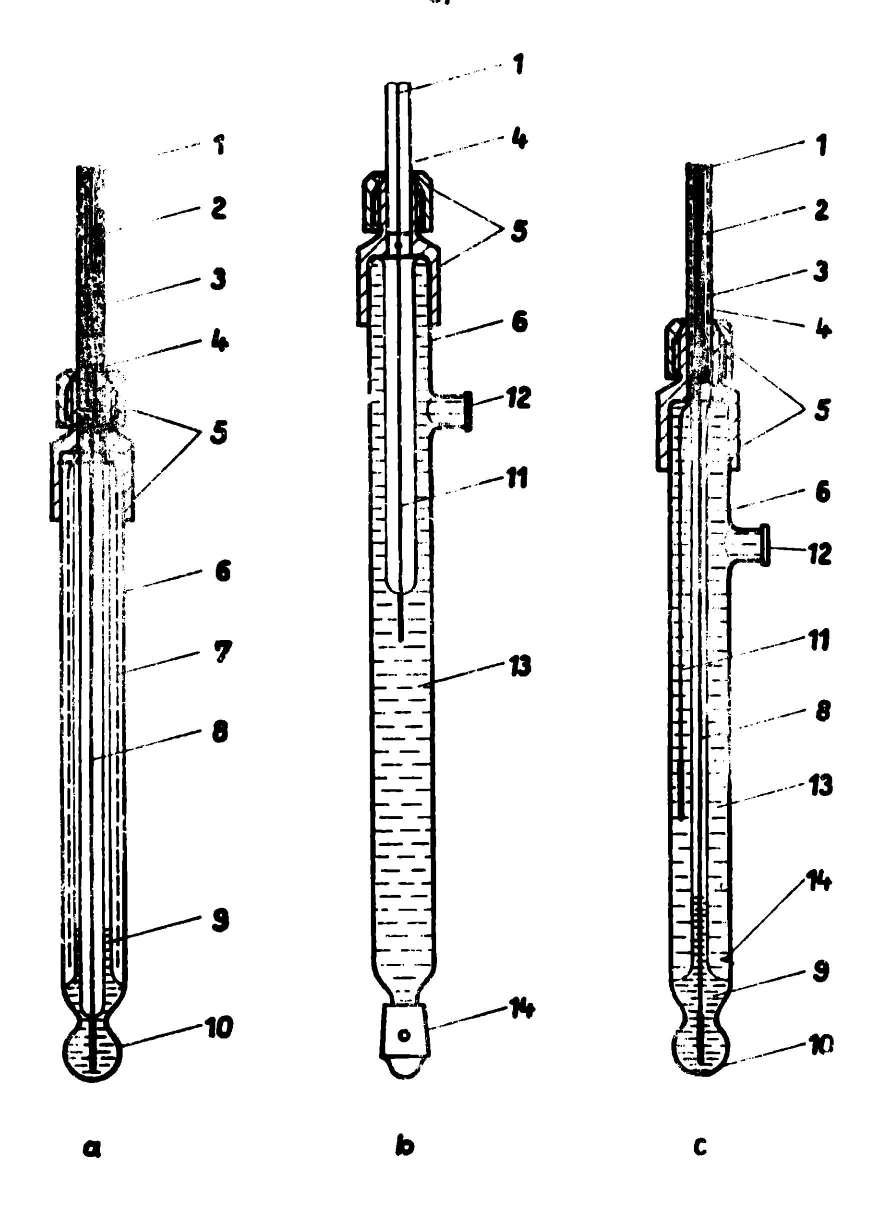


Abb. 1: Schematischer Aufbau handelsüblicher Glaselektroden a, Bezugselektroden b und Einstabmeßketten c

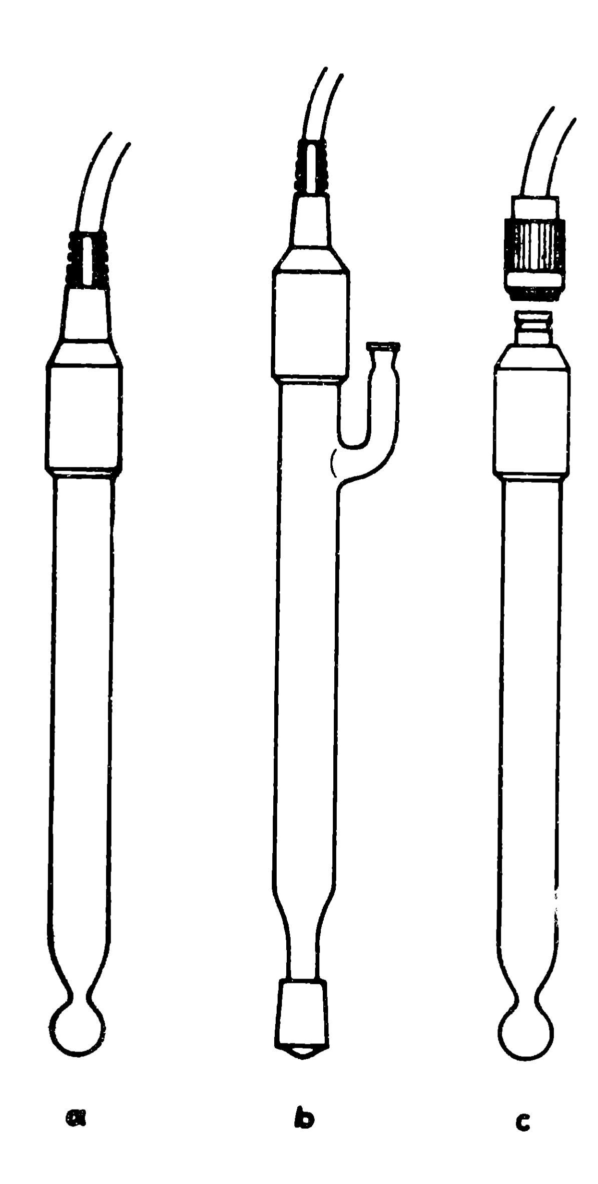


Abb. 2: Industrie-pH-Meßkette bestehend aus einer Glaselektrode a und einer Bezugselektrode b mit angespritzter Kappe aus Polypropylen und Labor-Glaselektrode c mit Steckkopf